THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland LEVY
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

«PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CRISTAUX INORGANIQUES IRRADIÉS PAR DE GRANDES DENSITÉS DE PHOTONS (LASER)»

Soutenue le 10 juillet 1973 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE	Président
H. HAKEN	
M. GROSMANN	Examinateurs
J.B. GRUN	
R.J. ELLIOTT	

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland LEVY

ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

«PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CRISTAUX INORGANIQUES IRRADIÉS PAR DE GRANDES DENSITÉS DE PHOTONS (LASER)»

Soutenue le 10 juillet 1973 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE	Président
H. HAKEN	
M. GROSMANN	Examinateurs
J.B. GRUN	
R.J. ELLIOTT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1973

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A.CHAUMONT
Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G.KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES - SCIENCES .

Doyens honoraires : A.KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.
Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

H.FORESTIER	Chimie générale
J.ROTHE	Physique du Globe
P.LACROUTE	Astronomie
J.H.VIVIEN	Zool.et Embryologie expérimentales
S.GORODETZKY	Physique génér. et Physique nucl.
L.SACKMANN	Mécanique des Fluides
J.BYE	Chimie Physique
M.PEREY	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	Biologie générale
H.BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	Physique générale et Physique corp.
G.MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	Physique du Globe
H.SAUCIER	Minéralogie
R.ROHMER	Chimie minérale
A.GAGNIEU	Botanique
F.STUTINSKY	Physiologie générale
B.WURTZ	Chimie biologique
J.BRENET	Electrochimie
J.P.EBEL	Chimie biologique
G.OURISSON	Chimie
A.COCHE	Physique nucléaire
R.CERF	Physique générale
J.FRENKEL	Mathématiques
A.DELUZARCHE	Chimie
R.ARMBRUSTER	Physique
A.ROCHE	Physique du Globe
LHIRTH	Microbiologie
A.FUCHS	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	Physique
P.MIALHE	Physiologie animale
D.MAGNAC	Physique
M.DAUNE	Biophysique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
D.BERNARD	Méthode mathémat. dela Physique
E.DANIEL	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	Physique
G.REEB	Topologie
J.WUCHER	Physique
M.BRINI	Chimie
H.DURANTON	Botanique
R.WEISS	Chimie
P.FEDERLIN	Chimie
J.P.SCHWING	Chimie
M.SIESKIN Ð	Physique
G.MONSONEGO	Physique théorique
C.WIPPLER	Physicochimie des Hts Polymères ind.
G.WEILL	Physique
A.CLAUSS	Chimie
E.FOLLENIUS	Zoologie
J.LUCAS	Géologie
J.J.THIEBOLD	Biologie animale
G.GLAESER	Mathématiques
J.H.WEIL	Chimie biologique
X.FERNIQUE	Mathématiques
F.GAUTIER	Physique
V.AVANISSIAN	Analyse supérieure
F.LACROUTE	Biologie végétale
J.P.EBERHART	Minéralogie
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
F.BECKER	Physique mathématique
Fr.SCHALLER	Biologie générale
Fr.GAULT	Chimie organique
M.GOUNOT	Botanique
J.DEHAND	Chimie minérale
C.GODBILLON	Mathématiques
J.ROUX	Botanique
R.VOLTZ	Physique théorique
A.MICHARD	Géologie
J.J.RIEHL	Chimie
R.GERARD	Mathématiques
M.DAIRE	Chimie phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques

Professeurs associés

A.BANDERET (E.A.H.P.) - H.HAKEN (Phys.) - L.LEITE-LOPEZ (Phys.) - M.HERRERA (Math.) - R. MILNE (Microbiologie).
J. SIMES (Chimie)

... / .....

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
M.GROSMANN	Physique
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie Organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
C.SCHOELLER	Mathématiques
J.FARAUT	Mathématiques
J.P.RAMIS	Mathématiques Générales
R.FEIDT	Mécanique des Fluides
D.VIAUD	Mathématiques
R.KIRSCH	Zoologie
J.SOMMER	Chimie Appliquée
A.HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.LEROY	Chimie
C.PESKINE	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

J.SITTLER	Géologie

Maîtres de Conférences associés

P.FELLNER	Biochimie
St.RALLIS	Mathématiques
R.SMYTHE	Chimie

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.TAGLANG	Physique
J.P.DONNET	Chimie Physique
R.WEY	Chimie
G.SUTTER	Physique électronique
H.DANAN	Physique
J.STREITH	Chimie
J.MARTINET	Mathématiques
C.SCHIFFMANN	Mathématiques
J.FAURE	Chimie Physique
Chr.WINTER	Physique
Fr.SCHMITT	Physique
A.JAEGLE	Physique
A.KALT	Chimie Physique
R.LUTZ	Mathématiques
J.LAHAYE	MR Physicochimie ato. - ioni.
B.SIFFERT	MR Cristallo. et Minéralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	Chimie
M.GROSS	Chimie

Mulhouse

G.PERNY	Physique Appliquée
R.MANQUENOUILLE	Mathémat. Appliquées
G.METZGER	Electronique
B.LAVILLE ST-MARTIN	Physique Appliquée
R.STEIN	Phys. Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

P.BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique
A.PETROVIC	DR	Médecine
P.REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
H.BRAUN	MR	Phys. corpuscul.
M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.COFFIN	MR	Phys. Nucléaire et corp.
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique Nucléaire
J.DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E.FRANTA	MR	Physicochimie mol.
J.M.FRIEDT	MR	Physicochi. atom. et ioni.
A.FRIDMANN	MR	Physique Corpusculaire
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.LLORET	MR	Physique Corpusculaire
C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
M.NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M.PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P.SIFFERT	MR	Phys. rayon et Electron. nucl.
Cl.SITTLER	MR	Géologie
M.SUFFERT	MR	Basses Energies
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromolécul.
A.VEILLARD	MR	Chimie
A.WAKSMAN	MR	Biochimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon et Electron. nucl.
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
J.WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch. macromolécul.

A Monsieur Serge NIKITINE

Directeur de Recherche au C.N.R.S.
Directeur du Laboratoire de Spectroscopie
et d'Optique du Corps Solide

Hommage respectueux et reconnaissant.

A Jeanine ma femme et à mes enfants

A mes parents

Je prie Monsieur S. NIKITINE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir témoigné un intérêt constant à l'élaboration de ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur J.B. GRUN, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui m'a conseillé et encouragé durant toute la réalisation de ce travail sans jamais ménager ses efforts. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je voudrais également remercier le Professeur H. HAKEN de s'être intéressé à mes recherches. Il m'a fait bénéficier de précieuses suggestions et a bien voulu siéger dans ce jury de thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

J'exprime mes plus vifs remerciements au Professeur R.J. ELLIOTT qui m'a fait le grand honneur de bien vouloir juger ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur M. GROSMANN, Maître de Conférences, d'avoir bien voulu accepter d'être membre de ce jury de thèse.

Je remercie très vivement Monsieur A. BIVAS dont la compétence scientifique et la collaboration amicale ont rendu possible une très grande partie de ce travail.

Il m'est aussi agréable de remercier Monsieur E. OSTERTAG pour son aide et ses conseils avisés.

Mes remerciements vont également à Monsieur C. COMTE pour de nombreuses et importantes discussions qui m'ont permis de préciser certaines questions théoriques.

Je tiens à remercier Monsieur C. CARABATOS, Maître de Conférences, pour de fructueuses discussions.

Je voudrais également adresser ici mes remerciements les plus chaleureux à tous mes collègues, chercheurs et enseignants, que je ne saurais citer tous, pour leur aide compétente et leurs discussions amicales et stimulantes.

Enfin ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration compétente et dévouée des services technique et administratif du Laboratoire de Spectroscopie et de l'Institut de Physique.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS THEORIQUES SUR L'ABSORPTION ET L'EMISSION DE LUMIERE DANS LES SEMICONDUCTEURS

I. Considérations générales sur l'absorption 3
1° Rappel de la théorie de l'exciton aux faibles concentrations d'excitons 4
A. Equation de Schrödinger de l'exciton. Niveaux d'énergie excitoniques 4
B. Absorption excitonique. Etude des probabilités de transition vers les niveaux excitoniques 10
a) Transitions directes 10
α) Transitions excitoniques de première classe 11
β) Transitions excitoniques de deuxième classe 11
b) Transitions indirectes 11
2° Les excitons sont-ils des bosons ? 12
3° Grandes concentrations d'excitons. Variation de l'énergie de liaison de l'exciton 14
A. Travaux théoriques d'Hanamura 14
B. " " " " de Keldysh-Koslov 16
C. " " " " de Comte, Haken, Nikitine 18

II. Considérations générales sur l'émission 20
1° Faibles intensités d'excitation. Recombinaison excitonique radiative 21
A. Excitons libres 21
a) Recombinaison directe 21
b) " " indirecte 22
B. Excitons liés à des centres 23
a) Complexe exciton-centre ionisé 24
b) " " " " " neutre 25

Page

2° Grandes intensités d'excitation 26
A. Recombinaison de molécules excitoniques ou biexcitons 26
a) Mécanisme de recombinaison 26
b) Forme de la raie biexcitonique 28
c) Energie de liaison de la molécule excitonique 30
d) Théorie cinétique de la recombinaison des molécules excitoniques 32
B. Recombinaison due à une collision inélastique exciton-exciton 35
a) Mécanisme de recombinaison 35
b) Théorie cinétique de la recombinaison due à une collision inélastique exciton-exciton 36
α) Théorie simple 36
β) " " cinétique de Magde et Mahr 38
C. Raies de recombinaison dues à des phénomènes d'émission stimulée 40
a) Emission de recombinaison des excitons 40
b) Emission de recombinaison des excitons avec émission simultanée de phonons ... 41
c) Emission de recombinaison d'excitons par collision inélastique 42
d) Emission de recombinaison de biexcitons 42

CHAPITRE II : LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I. Montage optique de luminescence 43
1° Méthodes expérimentales 43
A. Etude spectrophotographique 43
B. " " spectrophotométrique 43
2° Etude des différents éléments du montage 44
A. Montage cryostatique 44
a) Description 44
α) Cryostat en verre 44
β) " " métallique 44
b) Détermination de la température 46

Page

B. Sources lumineuses d'excitation..... 46
a) Source lumineuse conventionnelle 46
b) " " " " laser ultraviolette .. 46
C. Détection de la luminescence 48
a) Détection spectrophotographique de la luminescence 48
b) Détection spectrophotométrique de la luminescence 48
D. Réglage optique 49

II. Montage optique d'absorption sous l'effet d'une forte intensité d'excitation ultraviolette 49
1° Mesures qualitatives 49
A. Principe de la mesure 49
B. Scintillateurs 50
2° Mesures quantitatives 51
A. Principe détaillé de la mesure 51
B. Etude des différents éléments du montage 52
a) Le laser 52
b) La lampe à éclairs 53
α) Généralités. Circuit d'alimentation et de déclenchement 53
β) Description de la lampe à éclairs 54

CHAPITRE III : ETUDE DU CHLORURE DE CUIVRE

I. Introduction 56
1° Données cristallographiques 56
2° Données sur la structure de bande 56
3° Données sur l'absorption et la symétrie des états excitoniques 57
4° Echantillons utilisés 59

II. Luminescence de CuCl excité par une faible densité de photons (source conventionnelle) ... 59
1° Description du spectre à différentes températures 59
2° Variation de la position spectrale des raies avec la température 62

Page

III. Luminescence de CuCl excité par une grande densité de photons ultraviolets (laser) 64
1° Température de l'azote liquide 64
A. Etude spectrophotométrique 64
B. Variation de l'intensité d'émission des raies ν_o et ν_B en fonction de l'intensité d'excitation 65
2° Température de l'hélium liquide 65
A. Etude spectrophotométrique 65
B. Variation de l'intensité d'émission des raies ν_o et ν_B en fonction de l'intensité d'excitation 66
3° Tentative d'interprétation des résultats obtenus concernant les raies ν_B et ν_o 67
A. Energie de liaison des biexcitons 67
B. Cinétique de formation des biexcitons ... 70
C. Etude de la forme de la raie biexcitonique 73
a) Température de l'hélium liquide 73
b) Température de l'azote liquide 75

IV. Etude de l'absorption excitonique de CuCl excité par de grandes densités de photons 77
1° Etude qualitative du déplacement du spectre d'absorption excitonique 77
2° Etude quantitative du déplacement du spectre d'absorption excitonique 79
3° Tentative d'interprétation des résultats ... 83

CHAPITRE IV : ETUDE DU BROMURE DE CUIVRE

I. Introduction 87
1° Données cristallographiques 87
2° Données sur la structure de bande 87
3° Données sur l'absorption et la symétrie des états excitoniques 88
4° Echantillons utilisés 89

Page

II. Luminescence de CuBr excité par une faible densité de photons (source conventionnelle) ... 89
1° Description du spectre à différentes températures 90
2° Variation de la position spectrale des raies avec la température 91

III. Luminescence de CuBr excité par une grande densité de photons ultraviolets (laser) 91
1° Température de l'azote liquide 92
A. Etude spectrophotométrique 92
B. Variation de l'intensité d'émission de la raie ν_{B_2} en fonction de l'intensité d'excitation 92
2° Température de l'hélium liquide 93
A. Etude spectrophotométrique 93
B. Variation de l'intensité d'émission de la raie située à 23764 cm^{-1} (4208 Å) en fonction de l'intensité d'excitation 94
3° Tentative d'interprétation des résultats obtenus 95
A. Etude du groupe de raies ν_B 95
B. Tentative d'explication des raies situées vers les plus faibles énergies 99

CHAPITRE V : ETUDE DU SULFURE DE CADMIUM

I. Introduction 101
1° Données cristallographiques 101
2° " " sur la structure de bande 102
3° " " sur l'absorption et la symétrie des états excitoniques 102
4° Echantillons employés 104

II. Etude spectrographique, à la température de l'hélium liquide, de la luminescence de CdS, excité par une faible densité de photons (source conventionnelle) 105

Page

III. Luminescence de CdS excité par une grande densité de photons ultraviolets à la température de l'hélium liquide. Phénomènes d'émission spontanée 106
1° Raie d'émission due à la recombinaison d'une molécule excitonique 106
A. Etude spectrographique 106
B. Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation 107
C. Tentative d'interprétation des résultats obtenus 107
2° Raie d'émission due à une collision exciton-exciton 110
A. Etude spectrographique 110
B. Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation 111
C. Tentative d'interprétation des résultats obtenus 112
a) Bilan d'énergie. Déplacement de la raie 112
b) Théorie cinétique de la recombinaison par collision exciton-exciton 114

IV. Luminescence de CdS excité par une grande densité de photons ultraviolets, à la température de l'hélium liquide. Phénomènes d'émission stimulée 115
1° Emissions stimulées obtenues quand l'échantillon est excité par un faisceau ultraviolet intense perpendiculairement à la surface de l'échantillon et quand l'on observe l'émission obtenue parallèlement à la surface excitée ... 115
A. Etude spectrographique 115
B. Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation des raies M et A_1-LO 115

Page

2° Emissions stimulées obtenues quand l'échantillon est excité par un faisceau ultraviolet intense dans une direction presque parallèle à la surface et quand l'on observe l'émission perpendiculairement à cette direction d'excitation 116
A. Etude spectrographique 116
B. Etude détaillée en fonction de l'intensité d'excitation 117
3° Tentatives d'interprétation des résultats obtenus 118
A. Considérations sur l'origine des émissions stimulées observées 118
B. Tentative d'interprétation de la variation de l'intensité d'émission de ces raies en fonction de l'intensité d'excitation 120
a) Excitation presque parallèle à la surface de l'échantillon, la direction d'observation étant perpendiculaire à la direction d'excitation 120
b) Excitation perpendiculaire à la surface de l'échantillon, la direction d'observation étant parallèle à la surface 123

CONCLUSION 126
APPENDICE A 129
APPENDICE B 131
APPENDICE C 133
APPENDICE D 134
BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Lorsque des cristaux sont irradiés par les sources très intenses que sont les lasers, des populations importantes de porteurs libres et d'excitons sont créées. Ces excitons et porteurs libres interagissent entre eux. Nous nous sommes essentiellement intéressés, dans ce travail, à la mise en évidence de ces interactions et aux phénomènes physiques nouveaux auxquels elles donnent naissance.

Ces interactions peuvent être mises en évidence par différentes techniques d'étude, telle l'étude de l'absorption de la lumière par des échantillons irradiés, l'étude de leur émission lumineuse, l'étude de la photoconductibilité induite, etc. Dans le présent mémoire, nous avons étudié expérimentalement l'évolution des spectres d'émission et d'absorption excitonique en fonction de l'intensité de la source d'irradiation, donc de la concentration d'excitons et de porteurs, la détection de ces spectres étant la grandeur la plus accessible à la mesure.

Le mécanisme d'interaction le plus simple des excitons est leur couplage par paires pour former des molécules excitoniques ou biexcitons. Leur existence a été mise en évidence dans deux types de composés à "gap direct" : les halogénures de cuivre et les composés II-VI, tels CdS, CdSe, par l'observation de raies d'émission nouvelles dues à leur dissociation radiative vers le niveau fondamental excitonique.

Lorsque les concentrations de porteurs libres, d'excitons et de biexcitons sont importantes, les collisions entre ces particules deviennent également très probables. Elles jouent alors un rôle très important dans la désexcitation radiative du cristal. Différents processus de recombinaison peuvent être envisagés : la collision de deux excitons, comme cela a été observé dans le CdS, la

collision de deux biexcitons, d'un exciton et d'un biexciton, d'un électron et d'un exciton, etc.

Ces processus nouveaux de recombinaison jouent également un rôle important dans l'obtention d'émissions stimulées.

Nous avons limité notre étude aux semiconducteurs à "gap direct" où les concentrations excitoniques obtenues avec une excitation lumineuse d'une durée supérieure à la nanoseconde ont été insuffisantes pour obtenir des interactions excitoniques plus complexes que l'interaction moléculaire. Nous ne parlerons donc pas des couplages plus complexes qui peuvent se produire pour des concentrations excitoniques plus élevées. Des structures ordonnées peuvent alors apparaître, telles que les gouttes de plasma observées dans des semiconducteurs à "gap indirect" (germanium, silicium).

Ce mémoire comporte cinq parties.

Nous rappelons, dans une première partie, les différents aspects théoriques des mécanismes d'absorption et d'émission dans les cristaux fortement irradiés.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les montages expérimentaux qui nous ont permis de réaliser nos expériences.

Dans le troisième et le quatrième chapitres, nous décrivons et discutons les résultats expérimentaux obtenus par l'étude du chlorure de cuivre et du bromure de cuivre.

Dans le cinquième chapitre, nous exposons et discutons les résultats obtenus par l'étude du sulfure de cadmium.

En dernier lieu, nous présentons la conclusion de nos études.

CHAPITRE I

RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS THEORIQUES SUR L'ABSORPTION ET L'EMISSION DE LUMIERE DANS LES SEMICONDUCTEURS

I. CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'ABSORPTION

Lorsqu'un cristal semiconducteur est excité par des photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, ces photons sont absorbés. Des électrons de la bande de valence acquièrent l'énergie cédée par les photons et sont transférés dans la bande de conduction, laissant dans la bande de valence des trous. Le spectre d'absorption de la lumière dans un cristal présente donc un fond continu d'absorption correspondant à des énergies de photons supérieures ou égales à la largeur de la bande interdite.

Des photons d'énergie inférieure à la largeur de la bande interdite peuvent également être absorbés, mais, dans ce cas, l'électron envoyé dans la bande de conduction reste lié au trou laissé dans la bande de valence par une force d'interaction coulombienne. La paire électron-trou ainsi formée constitue un exciton qui se déplace à travers le cristal.

Dans une première partie, nous rappellerons les fondements théoriques de la notion d'exciton dans un cristal où la population d'excitons est faible, puis nous étudierons les probabilités de transition vers les niveaux excitoniques. Dans une deuxième partie, nous analyserons le problème de la création d'un exciton supplémentaire dans une population dense d'excitons.

1° Rappel de la théorie de l'exciton aux faibles concentrations d'excitons

A. Equation de Schrödinger de l'exciton. Niveaux d'énergie excitoniques

La théorie de l'exciton non localisé dans les cristaux semiconducteurs est bien connue depuis les travaux fondamentaux de Elliott[1], Haken[2] et Nikitine[3]. Cette théorie a été exposée dans de nombreux mémoires[4-7]. Nous n'en rappellerons donc que les résultats essentiels.

A partir de l'équation de Schrödinger de deux particules considérée dans le formalisme de la seconde quantification, nous allons décrire l'exciton de Wannier dans l'approximation de Hartree-Fock et de la masse effective[8]. Dans le modèle des bandes d'un cristal semiconducteur, nous ne considérerons que la dernière bande de valence et la première bande de conduction.

L'hamiltonien total H de notre système est donné par :

$$H = H_o + H_{IC}$$

où H_o représente l'hamiltonien du système d'électrons non perturbé et H_{IC} représente l'hamiltonien dû à l'interaction coulombienne des électrons, ce qui nous donne dans le formalisme de la seconde quantification :

$$H = \sum_{\underset{\sim}{k}} \varepsilon_v(\underset{\sim}{k})\, a^+_{k_v}\, a_{k_v} + \sum_{\underset{\sim}{k}} \varepsilon_c(\underset{\sim}{k})\, a^+_{k_c}\, a_{k_c} \qquad (1)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\underset{\sim}{k}_1 \underset{\sim}{k}_2 \underset{\sim}{k}_3 \underset{\sim}{k}_4 \\ j_1 j_2 j_3 j_4}} W\begin{pmatrix} k_1 k_2 k_3 k_4 \\ j_1 j_2 j_3 j_4 \end{pmatrix} a^+_{k_1 j_1}\, a^+_{k_2 j_2}\, a_{k_3 j_3}\, a_{k_4 j_4}$$

(on constate que l'on a bien l'expression générale de l'hamiltonien d'un gaz de fermions - appendice A)

où $a^+_{k_v}\ a_{k_v}$, $a^+_{k_c}\ a_{k_c}$ représentent respectivement l'opérateur nombre d'électrons dans la bande de valence et dans la bande de conduction.

$\underset{\sim}{k}_v$ et $\underset{\sim}{k}_c$ sont respectivement les vecteurs d'onde des électrons des bandes de valence et de conduction.

m^*_{ev} et m^*_{ec} sont leurs masses effectives.

$\varepsilon_v(\underset{\sim}{k})$ et $\varepsilon_c(\underset{\sim}{k})$ représentent respectivement l'énergie d'un électron dans la bande de valence et dans la bande de conduction.

L'interaction entre électrons étant coulombienne, le terme d'interaction s'écrit :

$$W\begin{pmatrix} k_1 k_2 k_3 k_4 \\ j_1 j_2 j_3 j_4 \end{pmatrix} = \int \varphi^*_{\underset{\sim}{k}_1 j_1}(\underset{\sim}{r})\, \varphi^*_{\underset{\sim}{k}_2 j_2}(\underset{\sim}{r}')\, \frac{e^2}{|\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{r}'|}\, \varphi_{\underset{\sim}{k}_3 j_3}(\underset{\sim}{r}')\varphi_{\underset{\sim}{k}_4 j_4}(\underset{\sim}{r})\, d^3r\, d^3r'$$

où les $\varphi_{\underset{\sim}{k},j}$ sont les fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{H}(\underset{\sim}{r})$ d'une particule placée dans le potentiel périodique du réseau : $V(\underset{\sim}{r}) = V(\underset{\sim}{r}+\underset{\sim}{a})$:

$$\mathcal{H}(\underset{\sim}{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*_e}\Delta + V(\underset{\sim}{r})$$

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré qu'un système d'électrons. Mais le transfert d'un électron de masse m^*_{ev} et de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}_v$ de la bande de valence dans la bande de conduction avec une masse m^*_{ec} et un vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}_c$ correspond à la création, dans la bande de valence, d'un trou de masse $m^*_t = -m^*_{ec}$ de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}_t = -\underset{\sim}{k}_v$.

Introduisons les opérateurs de création et d'annihilation des trous dans la bande de valence de la manière suivante :

$$d^{+}_{k_t} = d^{+}_{-k_v} \equiv a_{k_v} \qquad \text{et} \qquad a^{+}_{k_v} \equiv d_{k_t}$$

En effet, la création d'un trou de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}_t = - \underset{\sim}{k}_v$ correspond à la destruction d'un électron de la bande de valence de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}_v$ et inversement.

Les opérateurs de création et d'annihilation d'électrons dans la bande de conduction s'écriront simplement :

$$a_{k_c} = a_{k_e}$$

$$a^{+}_{k_c} = a^{+}_{k_e}$$

Si nous considérons l'état Φ_v correspondant à l'état de vide, c'est-à-dire l'état où tous les niveaux de la bande de valence sont occupés et tous ceux de la bande de conduction sont vides, nous avons :

$$d_{k_t} \; \Phi_v = 0$$

$$a_{k_e} \; \Phi_v = 0$$

Il est impossible de détruire des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction lorsqu'il n'y en a pas.

En tenant compte de ces hypothèses, l'hamiltonien total H du système (équation 1) peut s'écrire :

$$H = \sum_{\underset{\sim}{k}} \varepsilon_v(\underset{\sim}{k}) - \sum_{\underset{\sim}{k}} \varepsilon_v(\underset{\sim}{k}) d^{+}_{k} d_k + \sum_{\underset{\sim}{k}} \varepsilon_c(\underset{\sim}{k}) a^{+}_{k} a_k + H_{IC} \qquad (2)$$

où le premier terme représente l'énergie de la bande de valence remplie.

Le deuxième terme représente l'énergie des états inoccupés de la bande de valence.

Le troisième terme représente l'énergie des électrons se trouvant dans la bande de conduction.

Si l'on néglige les transitions bande à bande, le terme d'interaction de l'hamiltonien peut s'écrire de la manière suivante :

$$H_{IC} = H_{cc} + H_{cv} + H_{vv}$$

H_{cc} représente l'interaction coulombienne des électrons dans la bande de conduction.

H_{cv} représente l'interaction coulombienne des électrons de la bande de valence avec les électrons de la bande de conduction en tenant compte de l'interaction coulombienne d'échange.

H_{vv} représente l'interaction coulombienne des électrons de la bande de valence en tenant compte de l'interaction coulombienne d'échange.

Connaissant l'hamiltonien total H (équation 2) du système d'électrons et de trous, la résolution de l'équation de Schrödinger $H\phi = E\phi$ nous donnera l'énergie E de l'exciton, état à deux particules qui est un état du système d'électrons et de trous.

ϕ représente l'état général à deux particules, qui est la superposition de tous les états de paires électrons-trous $a^+_{k_e} d^+_{k_t} \phi_v$:

$$\phi = \sum_{\underset{\sim}{k}_e \underset{\sim}{k}_t} C_{k_e k_t} a^+_{k_e} d^+_{k_t} \phi_v$$

Afin de résoudre cette équation de Schrödinger, il faut faire les approximations suivantes :

- Les bandes de valence et conduction sont isotropes, paraboliques et ont leur extrema à $\underset{\sim}{k} = 0$. On peut alors développer l'énergie de l'électron dans la bande de conduction et de valence respectivement par :

$$\varepsilon_c(\underset{\sim}{k}_c) = E_g + \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m^*_{ec}}$$

$$\varepsilon_v(\underset{\sim}{k}_v) = \frac{\hbar^2 k_v^2}{2m^*_{ev}}$$

en prenant l'origine des énergies au sommet de la bande de valence et E_g étant la largeur de la bande interdite.

L'énergie du trou étant l'opposé de celle de l'électron retiré de la bande de valence, elle s'écrit donc :

$$\varepsilon_t(\underset{\sim}{k}_t) = -\frac{\hbar^2 k_v^2}{2m^*_{ev}} = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m^*_t}$$

L'énergie de l'électron dans la bande de conduction peut alors s'écrire :

$$\varepsilon_e(\underset{\sim}{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m^*_e}$$

- Etant donné que l'on a des excitons de grand rayon, on considère seulement les faibles valeurs de $\underset{\sim}{k}$. On peut alors négliger les termes d'échange.

L'équation de Schrödinger à deux particules est alors donnée par :

$$\left[E_g - \frac{\hbar^2}{2m^*_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m^*_t}\Delta_t\right]\varphi(\underset{\sim}{r}_e,\underset{\sim}{r}_t) - \frac{e^2}{|\underset{\sim}{r}_e - \underset{\sim}{r}_t|}\varphi(\underset{\sim}{r}_e,\underset{\sim}{r}_t) = E\,\varphi(\underset{\sim}{r}_e,\underset{\sim}{r}_t)$$

avec $$\varphi(\underset{\sim}{r}_e,\underset{\sim}{r}_t) = V \iint \frac{d^3k_e}{(2\pi)^3}\frac{d^3k_t}{(2\pi)^3} e^{i\underset{\sim}{k}_e\underset{\sim}{r}_e + i\underset{\sim}{k}_t\underset{\sim}{r}_t} C_{k_e k_t}$$

V étant le volume du cristal. On voit que les solutions $\varphi(\underset{\sim}{r}_e,\underset{\sim}{r}_t)$ de l'équation ci-dessus sont des fonctions d'ondes de type hydrogénoïde et que les coefficients $C_{k_e k_t}$ précédemment introduits en sont les transformées de Fourier spatiales.

Pour tenir compte de la polarisation du réseau, il faut introduire la constante diélectrique ε dans le

potentiel d'interaction coulombien. L'hamiltonien d'interaction de l'électron et du trou est alors :

$$H = E_g - \frac{\hbar^2 \Delta_e}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \Delta_t}{2m_t^*} - \frac{e^2}{\varepsilon |\underset{\sim}{r}_e - \underset{\sim}{r}_t|}$$

On trouve, dans la représentation des coordonnées des particules, un hamiltonien analogue à celui de l'atome d'hydrogène. L'énergie de l'exciton peut s'écrire :

$$E = E_g - \frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 K^2}{m_e^* + m_t^*}$$

$$= E_g - \frac{1}{n^2} \frac{e^2}{2a_o \varepsilon} + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 K^2}{m_e^* + m_t^*}$$

où $a_o = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{me^2}$ représente le rayon de Bohr de l'exciton dans l'état n = 1,

$m = \frac{m_e^* m_t^*}{m_e^* + m_t^*}$ est la masse réduite de l'exciton,

e est la charge de l'électron,

h est la constante de Planck et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$,

n est le nombre quantique principal (entier positif),

$\underset{\sim}{K} = \underset{\sim}{k}_e + \underset{\sim}{k}_t$ est l'impulsion totale de l'exciton, elle peut également s'écrire $\underset{\sim}{K} = \underset{\sim}{k}_c - \underset{\sim}{k}_v$ si l'on introduit uniquement les vecteurs d'onde des électrons.

L'énergie de liaison de l'exciton $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2}$ est quantifiée et correspond à l'énergie du mouvement relatif; l'énergie $\frac{1}{2} \hbar^2 K^2 \left[m_e^* + m_t^*\right]^{-1}$ correspond à l'énergie du mouvement de translation du centre de gravité, donc à l'énergie cinétique de l'exciton.

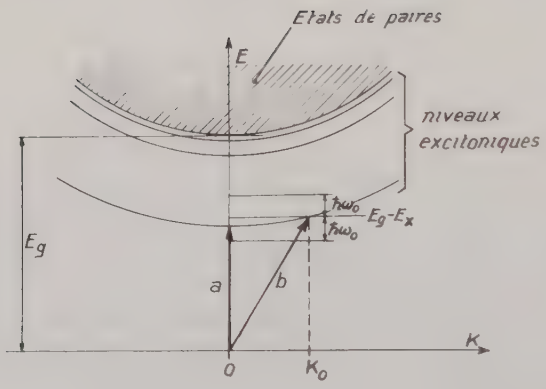

Figure 1

Représentation des états excitoniques dans un diagramme $E = E(\underset{\sim}{K})$:

a) transitions excitoniques directes,

b) transitions excitoniques indirectes.

B. Absorption excitonique. Etude des probabilités de transition vers les niveaux excitoniques

a) Transitions directes

La probabilité de créer un exciton par absorption d'un photon est proportionnelle au carré de l'élément de matrice M d'interaction exciton-photon pris entre l'état de base $|\Phi_v\rangle$ et l'état excité $|\Phi\rangle$ du cristal contenant un exciton:

$$|\Phi\rangle = \sum_{\underset{\sim}{k}_e \underset{\sim}{k}_t} C_{\underset{\sim}{k}_e \underset{\sim}{k}_t} \, a^+_{\underset{\sim}{k}_e} \, d^+_{\underset{\sim}{k}_t} |\Phi_v\rangle$$

$$M = \langle\Phi| e^{i\underset{\sim}{q}\underset{\sim}{r}} \, \underset{\sim}{\varepsilon} \, \underset{\sim}{p} \, |\Phi_v\rangle$$

où $\underset{\sim}{q}$ représente le vecteur d'onde de la lumière $= \frac{2\pi}{\lambda}$,

$\underset{\sim}{p}$ représente l'opérateur d'impulsion,

$\underset{\sim}{\varepsilon}$ est le vecteur unitaire du champ électrique de la lumière incidente.

Dans l'approximation dipolaire électrique, on suppose $e^{i\underset{\sim}{q}\underset{\sim}{r}} = 1$. L'élément de matrice s'écrit alors :

$$M = \langle\Phi| \, \underset{\sim}{\varepsilon}.\underset{\sim}{p} \, |\Phi_v\rangle$$

On exprime ces éléments de matrice en représentation des coordonnées et on trouve que les seuls éléments non nuls correspondent à des transitions directes au centre du diagramme excitonique ($\underset{\sim}{k}_c = \underset{\sim}{k}_v = \underset{\sim}{k}$ donc K = 0) (figure 1). Ces éléments de matrice peuvent donc s'écrire plus simplement :

$$M = \sum_{\underset{\sim}{k}} C_{kk} \, \langle u^*_{v,\underset{\sim}{k}} | \underset{\sim}{\varepsilon} \, \underset{\sim}{\nabla} | \, u_{c,\underset{\sim}{k}} \rangle$$

où $u_{v,\underset{\sim}{k}} \, e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}}$ et $u_{c,\underset{\sim}{k}} \, e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}}$ sont les fonctions de Bloch des électrons dans les bandes de conduction et de valence.

Les éléments de matrice M peuvent être développés en

série au voisinage de $\underset{\sim}{k} = 0$ car on considère des excitons ayant des rayons suffisamment grands (excitons de Wannier) :

$$M = \sum_{\underset{\sim}{k}} C_{kk} \langle u^{*}_{v,o} | \underset{\sim}{\varepsilon} \underset{\sim}{\nabla} | u_{c,o} \rangle$$

$$+ \sum_{\underset{\sim}{k}} \underset{\sim}{k} C_{kk} | \underset{\sim}{\nabla}_{\underset{\sim}{k}} \langle u^{*}_{v,\underset{\sim}{k}} | \underset{\sim}{\varepsilon} \underset{\sim}{\nabla}_{\underset{\sim}{r}} | u_{c,\underset{\sim}{k}} \rangle | \underset{\sim}{k} = 0 + \ldots$$

α) *Transitions excitoniques de première classe*

Ces spectres sont obtenus lorsque le premier terme du développement de l'élément de matrice M est différent de zéro ($\underset{\sim}{k} = 0$).

On démontre alors que seuls sont formés des excitons de symétrie S. Le spectre d'absorption est composé d'une série de raies hydrogénoïdes dont les énergies sont données par :

$$E_g - \frac{1}{n^2} \frac{e^2}{2a_o \varepsilon}$$ où n prend les valeurs 1, 2, 3 ...

β) *Transitions excitoniques de deuxième classe*

Ces spectres sont obtenus lorsque le premier terme du développement de l'élément de matrice M est nul, et le deuxième terme différent de zéro, c'est-à-dire pour $\underset{\sim}{k} \neq 0$ mais petit.

On démontre alors que les excitons formés sont de symétrie P. Le spectre d'absorption est également composé d'une série de raies hydrogénoïdes, mais la transition vers l'état excitonique n = 1 est interdite.

b) Transitions indirectes

En plus de ces transitions directes liées à l'absorption de photons, des transitions indirectes ($K \neq 0$) vers un niveau excitonique avec simultanément absorption d'un photon et émission ou absorption d'un

phonon sont possibles (figure 1). Ces transitions indirectes se manifestent dans le spectre par des fonds continus d'absorption limités par deux bords.

2° Les excitons sont-ils des bosons ?

Nous avons vu que l'état général Φ d'un système à deux particules est une superposition de tous les états de paires :

$$\Phi = \sum_{\underset{\sim}{k}_e \underset{\sim}{k}_t} C_{\underset{\sim}{k}_e \underset{\sim}{k}_t} \; a^+_{\underset{\sim}{k}_e} \; d^+_{\underset{\sim}{k}_t} \; \Phi_v$$

Définissons l'opérateur de création B^+ d'une excitation élémentaire par l'expression suivante :

$$B^+ = \sum_{\underset{\sim}{k}_e \underset{\sim}{k}_t} C_{\underset{\sim}{k}_e \underset{\sim}{k}_t} \; a^+_{\underset{\sim}{k}_e} \; d^+_{\underset{\sim}{k}_t}$$

Introduisons les coordonnées du mouvement total et du mouvement relatif :

$$\underset{\sim}{K} = \underset{\sim}{k}_e + \underset{\sim}{k}_t$$

$$\underset{\sim}{\kappa} = \frac{m^*_t \underset{\sim}{k}_e - m^*_e \underset{\sim}{k}_t}{m^*_e + m^*_t}$$

d'où $\quad \underset{\sim}{k}_e = \underset{\sim}{\kappa} + \frac{\underset{\sim}{K}}{\beta}$

$$\underset{\sim}{k}_t = - \underset{\sim}{\kappa} + \frac{\underset{\sim}{K}}{\alpha}$$

avec $\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} = 1 \qquad$ et $\alpha = \frac{m^*_e}{m^*_e + m^*_t}$

On obtient alors pour l'opérateur B^+ l'expression suivante :

$$B^+ = \sum_{\underset{\sim}{\kappa}, \underset{\sim}{K}} C_{K,\kappa} \; a^+_{\kappa +} \frac{K}{\beta} \; d^+_{-\kappa +} \frac{K}{\alpha}$$

Les opérateurs de création et d'annihilation d'un exciton de vecteur d'onde total $\underset{\sim}{K}$ et d'énergie de liaison

caractérisée par les nombres quantiques n,l,m ($\equiv \nu$) sont donc :

$$B^{+}_{K,\nu} = \sum_{\substack{K \\ \kappa}} C^{\nu}_{K,\kappa}\ a^{+}_{\kappa+\frac{K}{\beta}}\ d^{+}_{-\kappa+\frac{K}{\alpha}}$$

$$B_{K,\nu} = \sum_{\substack{K \\ \kappa}} C^{\nu\,*}_{K,\kappa}\ d_{-\kappa+\frac{K}{\alpha}}\ a_{\kappa+\frac{K}{\beta}}$$

Ces opérateurs satisfont aux deux premières relations de commutation des bosons (voir appendice B). Par contre, on obtient, pour la troisième relation, l'expression suivante :

$$\left[B_{K'},B^{+}_{K}\right] = \delta_{KK'} - \sum_{\kappa} C_{K,\kappa}\ C^{*}_{K',\kappa}\ d_{-\kappa+\frac{K}{\alpha}}\ d^{+}_{-\kappa+\frac{K'}{\alpha}}$$

$$- \sum_{\kappa} C_{K,\kappa}\ C^{*}_{K',\kappa}\ a^{+}_{\kappa+\frac{K}{\beta}}\ a_{\kappa+\frac{K'}{\beta}}$$

On constate que la relation idéale $\left[B_{K'},B^{+}_{K}\right] = \delta_{KK'}$ n'est valable qu'aux concentrations d'excitons suffisamment faibles pour que l'on puisse négliger les valeurs moyennes de :

$$\langle d_{-\kappa+\frac{K}{\alpha}}\ d^{+}_{-\kappa+\frac{K'}{\alpha}}\rangle \text{ et de } \langle a^{+}_{\kappa+\frac{K}{\beta}}\ a_{\kappa+\frac{K'}{\beta}}\rangle$$

qui dépendent du nombre d'excitons.

Donc, plus la concentration des excitons sera élevée, plus les excitons s'éloigneront d'une structure de bosons.

3° Grandes concentrations d'excitons. Variation de l'énergie de liaison de l'exciton

Depuis que le développement du laser a permis de créer des populations importantes d'excitons, de nombreux théoriciens ont entrepris l'étude de leurs propriétés. Ils se sont appliqués principalement à expliquer l'évolution des énergies excitoniques avec la concentration d'excitons. Les travaux théoriques les plus éminents dans ce domaine sont ceux de Keldysh et Kozlov[9], d'Hanamura[10], de Haken et Nikitine[11,12] et Comte[13].

A. Travaux théoriques d'Hanamura[10]

Pour décrire le comportement des électrons et des trous lorsque l'excitation du système reste dans des limites telles que le concept d'exciton soit encore valable, Hanamura tente de définir une correspondance biunivoque entre l'espace des électrons décrits comme des fermions et un sous-espace de l'espace des bosons, en postulant qu'au produit de plusieurs opérateurs de champ de fermions correspond le produit de leurs images en représentation de bosons et réciproquement. Il suppose qu'à tout état $\prod_{k_e,k_t} a^+_{k_e} d^+_{k_t} \Phi_v$ est associé un état $\prod_{k_e,k_t} D^{k_t+}_{k_e} \Psi_v$ et un seul bijectivement. Φ_v est l'état de vide de fermions défini précédemment et Ψ_v le vide de bosons. Les $D^{k_t+}_{k_e}$ sont strictement des opérateurs de Bose.

La loi de transformation des opérateurs se déduit de la condition d'invariance de leurs éléments matriciels, seules grandeurs ayant un sens physique.

Hanamura a supposé que l'on se trouve dans un état stationnaire, qu'il y a conservation du nombre de paires : le nombre d'opérateurs de création est le même que le nombre d'opérateurs d'annihilation.

Hanamura introduit le mouvement du centre de gravité des paires et leur mouvement relatif. Il définit

l'opérateur de Bose de création $D^{+}_{K,\nu}$ d'un exciton de moment total bien défini $\underset{\sim}{K}$ et d'énergie $\nu(\equiv n,l,m)$ à partir de l'opérateur de création d'une paire électron-trou $D^{+}_{K,\kappa} \equiv D^{k_t +}_{k_e}$, en sommant sur le vecteur d'onde du mouvement relatif $\underset{\sim}{\kappa}$:

$$D^{+}_{K,\nu} = \sum_{\kappa} \chi_{\kappa,\nu} \, D^{+}_{K,\kappa}$$

$$D^{+}_{K,\kappa} = \sum_{\nu} \chi^{*}_{\kappa,\nu} \, D^{+}_{K,\nu}$$

Hanamura obtient, dans l'approximation de phase aléatoire, l'hamiltonien décrivant l'évolution des bosons :

$$H = \sum_{\kappa,K} \left(\frac{\kappa^2}{2m} + \frac{K^2}{2M_x} + E_g\right) D^{+}_{\kappa,K} D_{\kappa,K} - \sum_{\kappa\kappa' K} V_{\kappa'-\kappa} D^{+}_{\kappa',K} D_{\kappa,K}$$

$$+ \sum_{\kappa,\kappa',K} V_{\kappa'-\kappa} D^{+}_{\kappa',K} D^{+}_{\kappa,K} D_{\kappa,K} D_{\kappa,K}$$

$$- \sum_{\kappa,\kappa',K} V_{\kappa'-\kappa} D^{+}_{\kappa,K} D^{+}_{\kappa',K} D_{\kappa',K} D_{\kappa,K}$$

Comte[13] et Goll[14] ont montré par la suite que cet hamiltonien n'était pas hermitique.

Hanamura se place dans l'hypothèse d'un état de condensation de Bose-Einstein, donc dans un état où toutes les paires ont un même vecteur d'onde total $\underset{\sim}{K} = 0$. Il calcule ensuite l'énergie totale de l'état condensé contenant N excitons dans leur état fondamental :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(D^{+\nu}_{\underset{\sim}{K}=0}\right)^{N} \psi_{v}$$

Il obtient le potentiel chimique μ d'un exciton, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour créer un exciton additionnel dans son niveau fondamental dans un système condensé de N excitons.

$$\mu = E_g - E_x \left(1 - \frac{26}{3} \pi N a_o^3\right)$$

Hanamura montre que l'énergie nécessaire pour créer un exciton additionnel dans un système condensé de N excitons est plus grande que l'énergie excitonique classique.

La raie d'absorption excitonique doit donc se déplacer vers les grandes énergies, comme cela a été observé expérimentalement.

Ce résultat s'applique intégralement à l'émission c'est-à-dire au cas où un exciton du système de N excitons se recombine radiativement. Le photon émis doit avoir une plus grande énergie. Expérimentalement, aucun déplacement appréciable de la raie d'émission excitonique n'a cependant été observé dans CuCl.

B. Travaux théoriques de Keldysh-Koslov[9]

En partant toujours des mêmes hypothèses (l'état du système des excitons est stationnaire et l'on a une condensation de Bose des excitons dans l'état $\underset{\sim}{K} = 0$), mais avec un formalisme totalement différent de celui de Hanamura, Keldysh et Koslov arrivent à des résultats équivalents.

L'état excité contenant des électrons et des trous libres est instable par rapport à la formation d'excitons. Un état excité de Hartree-Fock tel que

$$\prod_{k_e, k_t} a^+_{k_e} \, d^+_{k_t} \, \phi_v$$

est instable vis-à-vis de la formation de paires électron-trou liés. L'état qui apparaît est cependant susceptible d'être décrit dans l'approximation de Hartree-Fock, en

introduisant des quasi-électrons et des quasi-trous du type fermions reliés aux opérateurs d'électrons et de trous par la transformation de Bogoljubov :

$$\alpha_k = u_k\, a_k + v_k\, d^+_{-k}$$

$$\beta_k = -v_k\, a^+_{-k} + u_k\, d_k$$

On montre que les règles d'anticommutation des fermions (appendice C) sont respectées par les opérateurs α_k et β_k si :

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$$

Keldysh et Koslov étudient les propriétés d'un état excité de structure analogue à l'état de Bardeen, Cooper et Schieffer de la théorie de la supraconductivité.

La minimisation de l'énergie du système, sachant que le nombre moyen de particules est $\bar{N} = \sum_k v_k^2$, donne une équation intégrale pour les paramètres u_k, v_k et pour le potentiel chimique μ.

Par une méthode d'approximations successives, Keldysh et Koslov retrouvent une valeur de μ semblable à celle d'Hanamura :

$$\mu = E_g - E_x \left(1 - \frac{26}{3}\, \pi\, N\, a_o^3\right)$$

Haken[8] et Goll[14] ont montré, par un calcul détaillé, l'équivalence des deux méthodes employées respectivement par Hanamura et par Keldysh et Koslov.

Les conclusions concernant l'énergie du photon absorbé ou émis lors de la création ou de la destruction d'un exciton dans un système condensé de N excitons sont identiques à celles énoncées précédemment pour Hanamura.

C. Travaux théoriques de Comte[13], Haken[11,12], Nikitine[11,12]

Comte restreint également la généralité du problème posé en supposant que les excitons se condensent et qu'ils sont dans un état stationnaire. Il suppose que l'exciton est assez bien décrit dans la représentation des coordonnées relatives et du centre de gravité par l'opérateur précédemment défini :

$$B_K^+ = \sum_{\kappa} C_{K,\kappa} \; a^+_{\kappa + \frac{K}{\beta}} \; d^+_{-\kappa + \frac{K}{\alpha}}$$

La valeur moyenne de l'énergie d'un exciton créé lors de l'absorption d'un photon est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\langle \phi | BHB^+ | \phi \rangle}{\langle \phi | BB^+ | \phi \rangle} = E_o + E$$

où ϕ représente l'état excité du système : $\phi = B^+\phi_o$

E_o désigne l'énergie moyenne de l'état ϕ_o et

E l'énergie additionnelle gagnée lors de l'absorption d'un photon.

Sachant que $H|\phi_o\rangle = E_o|\phi_o\rangle$, on obtient l'équation :

$$\langle \phi_o | B\Delta | \phi_o \rangle = 0$$

où $$\Delta = [H, B^+] - EB^+$$

Comte utilise, tout d'abord, un modèle très simple. Il suppose que l'état ϕ_o est un état de Hartree-Fock contenant n électrons libres et n trous libres. Il trouve que l'énergie nécessaire à la création d'un exciton dans de telles conditions est donnée par la relation :

$$\mu = E_g - E_x \; (1 - 32 \; \pi \; n \; a_o^3)$$

Cette énergie est donc supérieure à l'énergie de l'exciton classique: $E_g - E_x$.

Dans les mêmes conditions, Comte calcule l'énergie du photon émis lors de la recombinaison radiative d'un exciton. Il trouve une équation $\langle\phi_o|\Delta B|\phi_o\rangle = 0$ différente de la précédente, parce que l'opérateur Δ n'est pas hermitique. Il déduit de cette équation que l'énergie du photon émis reste égale à l'énergie de l'exciton classique.

En conclusion, Comte prévoit un déplacement vers les grandes énergies de la raie d'absorption excitonique et montre que la raie d'émission correspondante ne se déplace pas, comme nous l'avons observé expérimentalement dans CuCl.

Dans le cas de systèmes formés, aussi bien de paires liées (excitons) que de paires libres, Comte considère que l'état excité du système est assez bien approché, aussi longtemps que la distance moyenne entre particules reste grande devant le rayon de Bohr excitonique, par l'expression suivante :

$$B^+_{K_1\cdots K_n}|\phi_v\rangle = \sum_{\underset{\sim}{\kappa}_1\cdots\underset{\sim}{\kappa}_n} \psi\begin{pmatrix}K_1\cdots K_n\\ \kappa_1\cdots\kappa_n\end{pmatrix}\prod_i a^+_{\kappa_i+\frac{K_i}{\beta}}\, d^+_{-\kappa_i+\frac{K_i}{\alpha}}$$

où les $\underset{\sim}{K}_i$ représentent les impulsions totales des excitons, et les $\underset{\sim}{\kappa}_i$ leurs impulsions relatives.

La condition $\langle\phi_v|B\Delta|\phi_v\rangle = 0$ permet d'obtenir une équation d'onde pour la fonction d'onde ψ. Cette équation admet des solutions symétriques par rapport aux variables. Comte fait l'hypothèse variationnelle que ψ est un antidéterminant (produit symétrisé) :

$$\Psi\begin{pmatrix}K_1\cdots K_n\\ \kappa_1\cdots\kappa_n\end{pmatrix} = C \sum_{\underset{\sim}{\kappa}_1\cdots\underset{\sim}{\kappa}_n} \varphi^{\nu_1 K_1}_{\kappa_p}\varphi^{\nu_2 K_2}_{\kappa_q}\cdots\varphi^{\nu_n K_n}_{\kappa_z}$$

$$\text{avec} \sum_{\kappa} \varphi^{K}_{\kappa}\,\varphi^{*K}_{\kappa} = 1$$

Pour faciliter le maniement de ces antidéterminants, il introduit les opérateurs de Bose D_{κ}^{+K} et trouve que l'équation d'onde se met finalement sous la forme :

$$H|\psi> = E|\psi>$$

où H est identique à l'hamiltonien trouvé par Hanamura.

Il obtient donc les mêmes valeurs de l'énergie totale et du potentiel chimique que Hanamura et Keldysh-Koslov. Dans ce cas, il n'explique plus l'invariance du spectre d'émission dans l'hypothèse d'un état stationnaire.

II. CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'EMISSION

Dans ce paragraphe, après avoir situé le problème de la luminescence, nous exposerons les processus d'émission spontanée que l'on obtient aux faibles intensités d'excitation, puis nous examinerons les nouveaux processus que l'on obtient aux grandes intensités d'excitation.

Le terme de solide "luminescent" s'applique aux corps qui émettent de la lumière après exposition à certaines radiations. Le solide absorbe de l'énergie et la réémet sous forme de rayonnement pour revenir à son état fondamental.

Si l'énergie de la radiation excitatrice est très supérieure à l'énergie de la bande interdite, on crée des porteurs chauds, c'est-à-dire des paires électron-trou libres possédant des énergies cinétiques élevées. Ces derniers se thermalisent très rapidement (10^{-10} à 10^{-12} sec.)[15] pour s'accumuler au voisinage de $\underset{\sim}{k} = 0$, en perdant leur excès d'énergie par relaxation avec le réseau, avant d'éventuellement se recombiner directement (recombinaison bande à bande).

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, un électron de la bande de conduction peut aussi se

coupler avec un trou de la bande de valence pour former un exciton. Cet exciton se thermalise, perdant son excès d'énergie par relaxation avec le réseau, pour ensuite se recombiner. Toyozawa[16] et Nolle[17] ont montré que ce dernier processus est théoriquement beaucoup plus probable que la recombinaison bande à bande, tout au moins pour les semiconducteurs à large bande interdite et aux très basses températures. Ceci a été confirmé par l'expérience. Ainsi, la recombinaison radiative observée dans CuCl, CuBr, CdS est essentiellement d'origine excitonique.

Rappelons les différents mécanismes de recombinaisons radiatives.

1° Faible intensité d'excitation. Recombinaison excitonique radiative

A. Excitons libres

a) Recombinaison directe

L'exciton peut se recombiner directement en émettant un photon. La loi de conservation des moments doit être vérifiée : le vecteur d'onde $\underset{\sim}{K}$ de l'exciton qui se recombine doit être égal au vecteur d'onde $\underset{\sim}{q}$ du photon émis; or, celui-ci est négligeable. La recombinaison radiative ne se produit donc que pour les excitons dont le moment est nul ou voisin de zéro, c'est-à-dire pour ceux situés au centre de la zone de Brillouin. Nous appellerons, avec Knox et Nikitine, "excitons optiques" les excitons de ce type:

$$\underset{\sim}{K} = \underset{\sim}{q} \simeq 0$$

L'énergie doit également être conservée dans cette recombinaison : l'énergie du photon émis doit être égale à l'énergie de l'exciton qui se recombine :

$$h\nu_{photon} = E_g - E_x$$

L'émission due à la recombinaison directe d'excitons libres est formée d'une raie de luminescence qui

coïncide pratiquement avec la raie d'absorption correspondant à la création de ces mêmes excitons. C'est une raie de résonance qui est donc partiellement réabsorbée dans le cristal. Etant plus large que la raie d'absorption, elle apparaît avec deux maxima séparés par un minimum dû à la réabsorption.

b) Recombinaison indirecte

Les excitons peuvent également se recombiner radiativement d'une manière indirecte avec émission ou absorption simultanée d'un ou plusieurs phonons du cristal. Les phonons qui interviennent dans ce mode de recombinaison sont généralement les phonons optiques longitudinaux du cristal[18].

Le principe de conservation de l'énergie se traduit dans le cas de destruction (absorption) d'un phonon du cristal par :

$$h\nu_{photon} = h\nu_{phonon} + E_g - E_x + E_x^c$$

où E_x^c est l'énergie cinétique de l'exciton.

La raie de luminescence correspondant à ce type de recombinaison est située vers les grandes énergies, par rapport à la raie de recombinaison directe d'excitons libres, la différence d'énergie entre ces deux raies étant environ égale à l'énergie du phonon, si l'on néglige l'énergie cinétique de l'exciton. La probabilité d'émission étant proportionnelle au nombre P de phonons dans le cristal, un tel processus sera très improbable à très basse température, la population thermique de phonons étant alors très faible.

Dans le cas de création (émission) d'un phonon dans le cristal, le principe de conservation de l'énergie se traduit par :

$$h\nu_{photon} = E_g - E_x - h\nu_{phonon}$$

si le terme d'énergie cinétique de l'exciton est négligé.

La raie de recombinaison se trouvera, dans ce cas, décalée de la valeur de l'énergie du phonon vers les plus petites énergies par rapport à la raie de recombinaison directe.

La probabilité d'émission étant proportionnelle, dans ce cas, à P + 1, ce processus sera observable à très basse température, même lorsque P est négligeable.

Le principe de conservation du moment se traduit par :

$$\underset{\sim}{K}_{exciton} = \underset{\sim}{q} + \underset{\sim}{k}_{phonon} \simeq \underset{\sim}{k}_{phonon}$$

étant donné que $\underset{\sim}{q} \simeq 0$

Le vecteur d'onde du photon émis étant négligeable, on constate que le vecteur d'onde de l'exciton qui se recombine est transmis au phonon.

B. Excitons liés à des centres

L'exciton peut également être capté par des défauts du cristal (impuretés, vacances, atomes interstitiels...) pour former un complexe moléculaire ou "exciton lié ou piégé".

L'étude des propriétés optiques des "excitons liés" a pris une grande extension ces dernières années. L'existence de complexes excitoniques a été prévue par Lampert[19] et Haynes[20] les a mis, pour la première fois, en évidence dans le silicium. Comme nous le verrons par la suite, Thomas et Hopfield[21,22] ont montré que certaines raies du spectre de luminescence de CdS sont dues à des transitions radiatives d'excitons piégés.

Lorsque ces complexes se dissocient, l'exciton piégé peut se recombiner radiativement et l'émission observée se compose de raies très fines, dont la largeur n'augmente pas ou peu avec la température[19], mais dont l'intensité dépend fortement de la température. Ces raies disparaissent dès que l'énergie thermique kT est supérieure

à l'énergie de liaison de l'exciton au centre. De plus, l'intensité de la raie peut varier selon les échantillons étudiés, car elle dépend de la concentration des impuretés.

La position de la raie d'émission est située vers les faibles énergies par rapport à la raie de l'exciton libre, à cause de l'énergie de liaison E_D de l'exciton au centre :

$$h\nu_{photon} = E_g - E_x - E_D$$

Remarquons que la recombinaison d'excitons piégés peut également avoir lieu avec la participation de phonons du cristal.

Des raies d'absorption correspondant à la création d'excitons liés sont observables; elles sont généralement très faibles, mais permettent souvent d'identifier ce type d'excitons.

On peut envisager l'association d'un exciton avec un centre neutre ou avec un centre ionisé. Plusieurs auteurs ont étudié ces dernières années la possibilité de formation de tels complexes et calculé l'énergie de liaison de l'exciton au centre (neutre ou ionisé) en fonction du rapport σ des masses effectives m_e^* et m_t^* de l'électron et du trou.

Examinons quelques unes de leurs conclusions.

a) Complexe exciton-centre ionisé

Un exciton ne peut être lié à un donneur (ou accepteur) ionisé que si l'énergie de liaison E_D d'un tel complexe est supérieure à la fois à l'énergie d'ionisation du donneur (ou accepteur) neutre et à l'énergie de liaison de l'exciton libre.

Après les travaux d'Hopfield[22], Sharma et Rodriguez[23] ont montré, par un calcul variationnel, que le complexe exciton-donneur ionisé était stable si $\sigma < 0,2$ et que le complexe exciton-accepteur ionisé était stable lorsque $\sigma > 5$ et $\sigma < 0,25$.

Ce système a également été étudié par Dietrich[24] et, de manière détaillée, par Elkomoss[25].

b) Complexe exciton-centre neutre

Dans le cas du complexe exciton-donneur neutre, le problème théorique est plus difficile que le précédent, car il s'agit de résoudre un problème à quatre corps.

Sharma et Rodriguez[26] ont effectué les premières études théoriques. Munschy[27] a calculé l'énergie de liaison du complexe exciton-donneur neutre en fonction du rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou. Par la suite, par des calculs plus élaborés, Munschy[28] montre qu'il existe des valeurs intermédiaires du rapport σ pour lesquelles le complexe devient instable et se dissocie en un exciton et un donneur (ou accepteur) neutre. De plus, dans la région de stabilité du complexe, il montre que l'énergie de liaison varie monotonement en fonction du rapport σ jusqu'à une valeur critique σ_c ($1 < \sigma_c < 2$) correspondant à la limite de dissociation.

Récemment, Munschy et Carabatos[29]* ont présenté une nouvelle méthode de calcul non adiabatique. Ils en déduisent une équation à une particule analogue à l'équation nucléaire de Born. Ils montrent que le complexe devient instable pour des valeurs intermédiaires du rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou :

$$1{,}1 < \sigma < 3$$

Stébé[30,31] et Elkomoss[31,32] ont également étudié l'énergie de liaison d'un tel complexe en faisant intervenir l'influence des effets de polarisation électronique et ionique sur l'énergie de liaison.

---

* Je remercie les Drs. Munschy et Carabatos d'avoir bien voulu nous communiquer leurs résultats avant publication.

2° Grandes intensités d'excitation

Quand le cristal est excité par de grandes densités de photons ultraviolets, on observe les raies de recombinaisons excitoniques dont nous venons de parler, mais de nouvelles raies apparaissent, qui deviennent rapidement très intenses quand l'intensité d'excitation augmente.

Parmi ces raies d'émission nouvelles, nous avons essentiellement observé des raies d'émission dues à des recombinaisons de molécules excitoniques et à des recombinaisons par collisions inélastiques exciton-exciton.

Cependant, d'autres types de mécanisme de recombinaison peuvent être envisagés et jouer un rôle important aux grandes intensités d'excitation, notamment les collisions électron-exciton, molécule excitonique-molécule excitonique, etc.

Un autre phénomène très important à ces grandes intensités d'excitation est l'apparition d'émissions stimulées.

A. Recombinaison de molécules excitoniques ou biexcitons

La molécule excitonique est formée du couplage de deux excitons, c'est-à-dire de deux électrons de masse effective m_e^* et de deux trous de masse effective m_t^*.

a) Mécanisme de recombinaison

L'existence de telles molécules dans les cristaux avait été envisagée par Lampert[19] et Moskalenko[33] en 1958. La luminescence due à la recombinaison de telles molécules a été observée, pour la première fois, par Haynes[34] dans le silicium et, par la suite, par Benoit à la Guillaume et alii[35] dans le silicium et germanium. Le mécanisme de recombinaison proposé par Haynes est le suivant : lorsque la molécule excitonique se dissocie, un électron et un trou sont créés respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence avec une

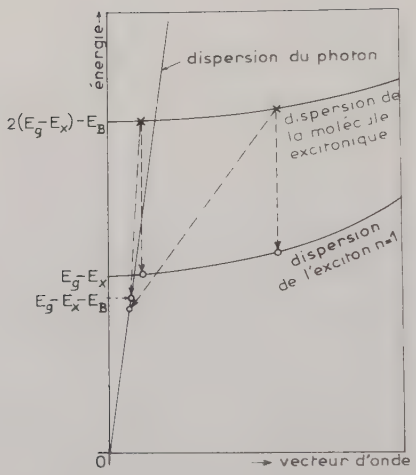

Figure 2

Courbes de dispersion de l'exciton,
du biexciton et du photon

certaine énergie cinétique, l'exciton restant se recombinant en émettant un photon et un phonon.

Mais, un processus plus probable que celui proposé par Haynes peut être envisagé; nous verrons qu'il nous permet d'expliquer l'apparition de certaines raies de luminescence dans les cristaux que nous avons étudiés. Ce processus est le suivant : lorsque la molécule excitonique se dissocie, l'un des deux excitons composant le biexciton se recombine radiativement, tandis que l'autre exciton est libéré avec l'énergie cinétique totale du biexciton initial (figure 2). La conservation des moments doit, en effet, être respectée lors de cette recombinaison : le vecteur d'onde du biexciton qui se recombine doit être égal à la somme des vecteurs d'onde du photon émis et de l'exciton libéré :

$$\vec{K}_{biexciton} = \vec{q} + \vec{K}_{exciton}$$

$$= \vec{K}_{exciton}$$

Le vecteur d'onde du photon émis étant négligeable, on constate que le vecteur d'onde du biexciton qui se recombine est transmis à l'exciton libéré.

En raison de la loi de conservation de l'énergie, le bilan d'énergie est le suivant :

molécule excitonique → photon + exciton

et le photon émis dans ce cas a pour énergie :

$$h\nu_B = E_g - E_x - E_B - E_x^C + E_B^C$$

E_g est l'énergie correspondant à la largeur de la bande interdite,

E_x est l'énergie de liaison de l'exciton,

E_B est l'énergie de liaison entre les deux excitons formant le biexciton,

E_x^C, énergie cinétique de l'exciton libéré, est égale à $\frac{\hbar^2 K^2}{2M_x}$

où $\underset{\sim}{K}$ est le vecteur d'onde de l'exciton et
M_x la masse de l'exciton égale à la somme des masses effectives de l'électron et du trou.

E_B^c , énergie cinétique du biexciton est égale à

$$\frac{\hbar^2 K'^2}{4M_x}$$

où $\underset{\sim}{K}'$ est le vecteur d'onde du biexciton (= $\underset{\sim}{K}$) et où la masse du biexciton est le double de celle de l'exciton.

Le photon émis se trouve donc à une énergie inférieure à celle de la raie d'absorption excitonique de la valeur de l'énergie de liaison du biexciton pour des molécules excitoniques de faible valeur du vecteur d'onde $\underset{\sim}{K}$. Mais, pour des molécules excitoniques correspondant à de grandes valeurs du vecteur d'onde $\underset{\sim}{K}$, le photon émis aura une énergie inférieure si l'on considère la différence des courbes de dispersion de la molécule excitonique et de l'exciton libre (figure 2).

Grâce à ce bilan d'énergie, l'énergie de liaison de la molécule excitonique pourra être déduite de la position de la raie d'émission correspondant à sa recombinaison et comparée à des valeurs théoriques.

b) Forme de la raie biexcitonique

La forme de la raie d'émission de la molécule excitonique a également été étudiée ces dernières années par différents auteurs. Cette étude peut amener une confirmation supplémentaire de l'existence des biexcitons.

L'expression la plus générale de l'intensité d'émission d'une raie de recombinaison biexcitonique est donnée par la formule suivante :

$$I(h\nu) = \int |M|^2 \, e^{-E_B^c/k_B T} \, \delta \left[E_B^c - (E_o - h\nu)\right] d\underset{\sim}{K}$$

où $E_o = E_g - E_x - E_B$

M représente l'élément de la matrice de probabilité de transition dipolaire,

le terme exponentiel représentant la distribution thermique des molécules excitoniques.

Si, en première approximation, on suppose les probabilités de transition M indépendantes du vecteur d'onde $\underset{\sim}{K}$, comme cela a été fait par Souma, Goto et alii[36], la forme théorique de la courbe de la raie d'émission biexcitonique sera donnée par une distribution de Maxwell inversée :

$$I(h\nu) \alpha (E_o - h\nu)^{1/2} \exp\left[-(E_o - h\nu)/k_B T\right]$$

D'après cette formule, on constate que la raie d'émission biexcitonique a un maximum d'intensité $h\nu_{max}$ à $E_o - \frac{k_B T}{2}$ avec une queue de luminescence vers les plus faibles énergies.

Récemment, Cho[37]* a souligné qu'il fallait tenir compte du terme de probabilité de transition M pour les vecteurs d'onde $\underset{\sim}{K}$ plus petits que l'inverse du rayon de la molécule excitonique, qui est de l'ordre de grandeur du rayon de l'exciton.

Hanamura, Shionoya et alii[38,39] ont montré l'importance des collisions élastiques entre biexcitons et entre excitons et biexcitons dans l'étude de la forme de la raie biexcitonique.

La nouvelle forme théorique de la raie biexcitonique, obtenue en tenant compte des collisions, s'écrit :

$$I(h\nu) \alpha \int_o^{+\infty} \frac{\Gamma}{\left[E_o - h\nu - \varepsilon\right]^2 + \Gamma^2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon$$

où Γ représente l'élargissement total des niveaux d'énergie d'un exciton ou d'un biexciton par interaction avec les N-1 autres biexcitons. Γ est proportionnel à la concentration N de biexcitons. Il sera beaucoup plus petit que $k_B T$ à faible concentration et plus grand que $k_B T$ à haute concentration de biexcitons.

---

* Je remercie tout particulièrement le Dr. Cho de nous avoir communiqué ses résultats avant publication.

Hanamura obtient, dans ces deux cas limites, une raie d'émission qui aura la forme d'une distribution de Maxwell inversée aux faibles concentrations et une forme Lorentzienne aux grandes concentrations :

$$I(h\nu) \alpha (E_o - h\nu)^{1/2} \exp\left[-(E_o - h\nu)/k_B T\right] \quad \text{pour } \Gamma << k_B T$$

$$\alpha \frac{1}{(E_o - h\nu)^2 + \Gamma^2} \quad \text{pour } \Gamma >> k_B T$$

c) Energie de liaison de la molécule excitonique

L'énergie de liaison E_B de la molécule excitonique a été calculée par de nombreux auteurs ces dernières années. Voyons brièvement les résultats obtenus.

Sharma[40] a été parmi les premiers à calculer l'énergie de liaison de la molécule excitonique en fonction du rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou constituant l'exciton. Il a considéré un semiconducteur dont les surfaces d'énergie constante sont sphériques et où l'approximation de la masse effective est valable. Il a utilisé une méthode variationnelle donnée par James et Coolidge[41] pour calculer l'énergie de l'état fondamental du système, ce qui lui a permis de tracer une courbe de variation du rapport $E_B/[E_x(1+\sigma)]$ en fonction du rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou. Pour $\sigma = 0$ ($m_e^* << m_t^*$), la valeur de E_B calculée par Sharma correspond à l'énergie de liaison de la molécule d'hydrogène. Elle est égale à l'énergie de liaison de la molécule de positrons pour $\sigma = 1$ ($m_e^* = m_t^*$). Pour des valeurs de σ comprises entre 0,2 et 0,4 , l'énergie de liaison E_B obtenue est négative. La formation de biexcitons est donc impossible pour ces valeurs de σ. Comme nous allons le voir, différents auteurs ont montré que ce résultat de Sharma était erroné.

Wehner[42] a évalué l'énergie de liaison E_B de la molécule excitonique uniquement au voisinage de $\sigma = 0$

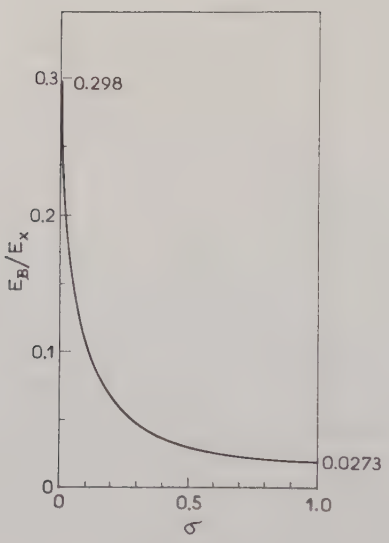

Figure 3

Variation du rapport E_B/E_x en fonction du rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou d'après Akimoto et Hanamura.

et $\sigma = 1$. Il contredit certains résultats de Sharma, montrant que la variation de l'énergie de liaison obtenue par celui-ci pour $\sigma \to 0$ et $\sigma = 1$ ne satisfait pas aux conditions de symétrie du système. La variation de E_B en fonction de σ, au voisinage de $\sigma = 0$ a été calculée par Wehner à partir des données sur la molécule d'hydrogène. Elle peut être représentée par la formule suivante :

$$E_B = E_x \, (1+\sigma) \, \left[0{,}346 - 0{,}764 \, \sqrt{\sigma}\right]$$

Nikitine[43] a obtenu une estimation plus précise de l'énergie de liaison de la molécule excitonique au voisinage de $\sigma = 0$ en tenant compte de la correction de mouvement non adiabatique des trous.

Adamowski et alii[44] ont montré par une étude de la structure de l'hamiltonien du système que, contrairement aux résultats de Sharma, l'énergie de liaison du biexciton doit être une fonction monotone de σ. L'énergie de liaison croît de l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène ($\sigma = 0$) jusqu'à l'énergie de liaison de la molécule de positrons ($\sigma = 1$).

Finalement, Akimoto et Hanamura[45] ont mis en évidence des erreurs commises par Sharma dans le calcul des valeurs moyennes des énergies cinétiques.

Ils ont montré, par une méthode variationnelle en employant une fonction d'onde très simple, que, non seulement l'énergie de liaison du biexciton est une fonction monotone de σ (figure 3), mais qu'en plus, la molécule excitonique est stable pour toutes les valeurs de σ. On peut donc s'attendre à observer des raies biexcitoniques dans les composés II-VI avec des valeurs de σ prises de 0 à 1.

Leur calcul a été effectué pour l'état fondamental du système, dans l'approximation des masses effectives isotropes. Ils obtiennent, pour $\sigma = 0$, une énergie de liaison égale à $0{,}30 \, E_x$, correspondant à la molécule d'hydrogène. La différence entre cette valeur et la valeur exacte ($0{,}35 \, E_x$) donne le degré de précision de la méthode variationnelle employée.

Pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous nous servirons de la formule approchée de Wehner pour $\sigma \to 0$ et des résultats d'Akimoto et Hanamura.

d) Théorie cinétique de la recombinaison des molécules excitoniques

L'étude théorique de la variation en fonction du temps des populations de biexcitons et d'excitons a été effectuée de manière détaillée par Knox et Nikitine[46].

Knox et Nikitine ont examiné le processus de création de la molécule excitonique à partir de la population des excitons. Ils supposent que toutes les paires électrons-trous, créées par des photons d'énergie nettement supérieure à la largeur de la bande interdite forment, après thermalisation, des excitons. Pour expliquer les faits expérimentaux observés, ces excitons doivent être séparés en deux groupes : les excitons optiques, dont le vecteur d'onde $\underset{\sim}{K}$ est voisin de zéro, de densité n_x^o, qui donnent naissance aux raies de recombinaison directe et les excitons thermiques dont le vecteur d'onde $\underset{\sim}{K}$ est différent de zéro, de densité n_x^1. Les excitons thermiques sont beaucoup plus nombreux que les excitons optiques; ce sont donc eux principalement qui vont contribuer à la formation de molécules excitoniques dont la densité est n_B.

Knox et Nikitine ont posé les équations suivantes de variation en fonction du temps, des densités n_x^o des excitons optiques, n_x^1 des excitons thermiques et n_B des molécules excitoniques :

$$\frac{dn_x^o}{dt} = A_o I - \frac{n_x^o}{\tau_o} - k\, n_x^o + k' n_x^1$$

$$\frac{dn_x^1}{dt} = A_1 I + k n_x^o - k' n_x^1 - k'' n_x^1 - B(n_x^1)^2 + C\, n_B$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{2} B(n_x^1)^2 - C\, n_B - k'''n_B$$

$A_o I$ et $A_1 I$ représentent les taux de formation des excitons optiques et thermiques par absorption de la lumière,

τ_o est la durée de vie des excitons optiques,

k et k' représentent les taux de transformation d'excitons optiques en excitons thermiques et réciproquement,

k" est le taux de recombinaison non radiative d'excitons thermiques,

k"' est le taux de recombinaison non radiative des biexcitons,

B est le taux de transformation d'excitons thermiques en biexcitons ou coefficient de collision bimoléculaire,

C est le taux de recombinaison de biexcitons en excitons thermiques.

Le coefficient k' représentant le taux de transformation d'excitons thermiques en excitons optiques est supposé nul, la densité des excitons optiques étant beaucoup plus faible que celle des excitons thermiques. Le coefficient k"' est également supposé nul. De plus, Knox et Nikitine supposent que le mécanisme de recombinaison des biexcitons le plus probable est radiatif; l'énergie de liaison des biexcitons étant élevée, la dissociation thermique des biexcitons est improbable et la molécule ne peut être dissociée sur des impuretés.

Si maintenant l'on suppose que la durée de l'excitation lumineuse est beaucoup plus longue que la durée de vie des excitons, ce qui est le cas dans nos expériences, le système d'équations précédent peut donc être résolu en considérant un régime stationnaire et l'on obtient :

$$n_x^o = \frac{A_o \tau_o}{1+k\ \tau_o} I$$

$$n_x^1 = \frac{k''}{B} \left[\sqrt{\frac{I}{I_o} + 1} - 1 \right]$$

$$n_B = \frac{(k'')^2}{2BC} \left[\sqrt{\frac{I}{I_o} + 1} - 1 \right]^2$$

où $$I_o = \frac{(k'')^2}{2B} \frac{1+k\ \tau_o}{A_1 + k\ \tau_o (A_o + A_1)}$$

L'intensité I_B de la luminescence de la raie de recombinaison de biexcitons ν_B est proportionnelle à la densité n_B des biexcitons; elle est donc proportionnelle au carré de l'intensité d'excitation pour de faibles valeurs de l'intensité d'excitation ($I << I_o$), mais est simplement proportionnelle à cette intensité pour de fortes valeurs de l'intensité d'excitation ($I >> I_o$).

On peut également déduire de ces résultats que l'intensité I_x de la luminescence due à la recombinaison des excitons optiques, qui est proportionnelle à la densité n_x^o de ces excitons, est proportionnelle à l'intensité I de la lumière excitatrice pour toutes les excitations.

Remarquons cependant que Benoit à la Guillaume et alii[35] ont développé une théorie cinétique de la recombinaison des biexcitons à l'aide d'un modèle simple faisant intervenir les populations globales d'excitons et de biexcitons et en introduisant, dans leurs équations cinétiques, un terme tenant compte de la possibilité de collision exciton-biexciton.

Leurs résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par Knox et Nikitine.

Examinons maintenant un autre processus de recombinaison des excitons qui s'est révélé important aux grandes intensités d'excitation.

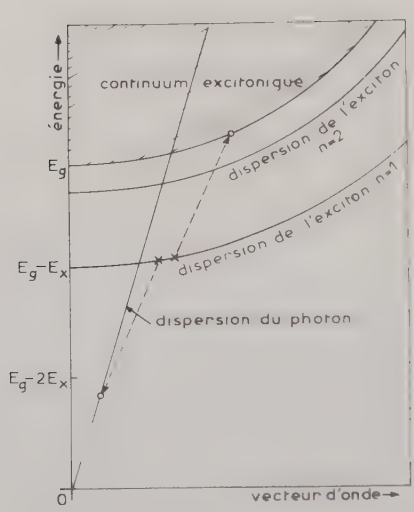

Figure 4

Courbes de dispersion de l'exciton
et du photon

B. Recombinaison due à une collision inélastique exciton-exciton

L'existence d'une raie de recombinaison due à une collision inélastique exciton-exciton a été envisagée pour la première fois par Benoit à la Guillaume[47] et par Magde et Mahr[48].

a) Mécanisme de recombinaison

Le mécanisme de recombinaison proposé par Benoit à la Guillaume et alii est une collision inélastique de deux excitons dans laquelle un des excitons diffuse vers un état de dissociation ou un état excitonique excité alors que l'autre exciton diffuse vers un état de photon (figure 4).

Dans ce mécanisme, la conservation des moments doit être respectée : la somme des vecteurs d'onde des deux excitons se rencontrant doit être égale à la somme des vecteurs d'onde du photon émis et de la paire électron-trou libre créée :

$$\underset{\sim}{K}_{exciton} + \underset{\sim}{K}'_{exciton} = \underset{\sim}{q} + \underset{\sim}{K}_e + \underset{\sim}{K}_t$$

Les moments des excitons sont transmis à la paire électron-trou libre restante.

Le bilan d'énergie d'une telle collision est le suivant :

2 excitons → 1 photon + une paire électron-trou libre

$$2(E_g - E_x) + 2E_x^c = h\nu_M + E_g + E_{e,t}^c$$

où $E_{e,t}^c$ représente l'énergie cinétique de la paire électron-trou libre créée lors de la collision,

$h\nu_M$ représente l'énergie du photon émis lors de la collision exciton-exciton.

Le photon émis a pour énergie, si l'on néglige l'énergie cinétique des excitons :

$$h\nu_M = E_g - 2E_x - E^c_{e,t}$$

Si l'on peut négliger l'énergie cinétique de la paire électron-trou libre - nous verrons par la suite, de manière détaillée, dans quel cas l'on peut faire cette approximation - l'énergie du photon émis sera inférieure à celle de l'état fondamental de l'exciton de la valeur de l'énergie de liaison E_x de l'exciton. Sinon, le photon émis aura des énergies inférieures (figure 4).

A partir de ce processus, on peut également envisager une émission due à la recombinaison par collision d'un exciton avec un exciton piégé. Le bilan d'énergie d'une telle recombinaison est le suivant :

exciton+exciton piégé → 1 photon+une paire électron-trou libre

et le photon émis a pour énergie, si l'on néglige l'énergie cinétique de l'exciton :

$$h\nu_{M'} = E_g - 2E_x - E^c_{e,t} - E_D$$

L'énergie du photon émis sera inférieure à celle du photon émis par collision exciton-exciton de la valeur de l'énergie de liaison E_D de l'exciton à son piège.

b) Théorie cinétique de la recombinaison due à une collision inélastique exciton-exciton

α) *Théorie simple*

Nous allons établir une cinétique de la recombinaison des excitons par collision exciton-exciton, en faisant intervenir uniquement la population globale d'excitons.

La variation de la densité de la population d'excitons n_x en fonction du temps est donnée par :

$$\frac{dn_x}{dt} = AI - \frac{n_x}{\tau_x} - B\, n_x^2$$

où AI est le taux de formation des excitons,

$\frac{n_x}{\tau_x}$ est le taux de recombinaison radiative et non radiative des excitons,

$B\, n_x^2$ est le taux de destruction des excitons par collision.

Aux faibles intensités d'excitation, le taux de destruction par collision peut être négligé :

$$\frac{dn_x}{dt} = AI - \frac{n_x}{\tau_x}$$

A l'état stationnaire, le nombre d'excitons est proportionnel à l'intensité d'excitation I :

$$n_x \propto I$$

La variation en fonction du temps du nombre de photons N_{xx} émis par collision exciton-exciton est proportionnelle au carré du nombre des excitons n_x :

$$\frac{dN_{xx}}{dt} \propto n_x^2$$

$$\propto I^2$$

L'intensité d'émission par collision exciton-exciton varie donc quadratiquement avec l'intensité d'excitation aux faibles intensités d'excitation I.

Aux grandes intensités, le taux de recombinaison directe des excitons est négligeable :

$$\frac{dn_x}{dt} = AI - B\, n_x^2$$

A l'état stationnaire, le nombre d'excitons est proportionnel à la racine carrée de l'excitation I :

$$n_x \propto \sqrt{I}$$

d'où $$\frac{dN_{xx}}{dt} \alpha I$$

Aux grandes intensités d'excitation, l'intensité d'émission de la raie de collision exciton-exciton varie linéairement en fonction de l'intensité d'excitation.

Cette théorie cinétique ne tient pas compte de la présence d'un grand nombre de pièges dans le cristal, comme c'est le cas, par exemple, dans le sulfure de cadmium.

β) *Théorie cinétique de Magde et Mahr*[49]

Magde et Mahr supposent que toutes les paires électron-trou créées par absorption donnent des excitons libres. Ils supposent également la présence d'un grand nombre de pièges excitoniques efficaces provoquant une annihilation rapide, mais non radiative, de l'exciton.

Les excitons sont piégés avec un taux k_{NR} par ces pièges non radiatifs de concentration N_{NR}, n_{NR} étant le nombre de ces pièges occupés. Les excitons peuvent également être captés par des pièges de concentration N_R avec un taux k_R, n_R étant le nombre de ces pièges qui sont occupés. Les excitons piégés par ces derniers se recombinent radiativement avec un taux k_o donnant des raies d'excitons piégés.

Les excitons peuvent se recombiner par collision inélastique avec d'autres excitons avec un taux B, ainsi que par collision avec des excitons liés à des centres radiatifs ou non radiatifs avec respectivement des taux B' et B".

Si n_x est la concentration des excitons libres, leur variation en fonction du temps sera donnée par :

$$\frac{dn_x}{dt} = AI - k_R (N_R - n_R) n_x - k_{NR} (N_{NR} - n_{NR}) n_x$$

$$- B n_x^2 - B' n_R n_x - B'' n_{NR} n_x$$

AI représentant la création des excitons libres par absorption de la lumière.

La variation en fonction du temps de la concentration n_R des pièges excitoniques occupés donnant lieu à des recombinaisons radiatives sera donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dn_R}{dt} = k_R\,(N_R - n_R)\,n_x - B'\,n_R\,n_x - k_o\,n_R$$

En régime stationnaire, le système d'équations précédent nous donne les solutions suivantes pour la concentration n_x d'excitons libres et la concentration n_R de pièges radiatifs occupés :

$$n_x = AI \;/\; (k_R N_R + k_{NR} N_{NR})$$

$$n_R = \frac{N_R\,AI}{\left[(k_R N_R + k_{NR} N_{NR})\,(k_o/k_R) + AI\right]}$$

De plus, l'intensité d'émission I_{imp} des raies d'excitons piégés est proportionnelle au taux d'excitons piégés se recombinant radiativement :

$$I_{impureté} = \alpha\, k_o\, n_R$$

$$= \frac{\alpha\, AI}{\left[(k_R N_R + k_{NR} N_{NR})/k_R N_R\right] + (AI/k_o\, N_R)}$$

α étant la proportion des pièges qui se désexcitent radiativement.

On peut donc s'attendre, aux faibles intensités d'excitation, à une variation linéaire de l'intensité des raies de recombinaison des excitons piégés, en fonction de l'intensité d'excitation et à une saturation aux grandes intensités d'excitation.

L'intensité I_M de la raie d'émission due à une collision exciton-exciton est proportionnelle au carré de la densité n_x d'excitons; elle est donc, d'après les équations précédentes, proportionnelle au carré de l'intensité d'excitation.

L'intensité I_M, de la raie d'émission due à une collision exciton-exciton piégé est proportionnelle au produit de la densité d'excitons par la densité de pièges radiatifs occupés. Elle varie proportionnellement au carré de l'intensité d'excitation aux faibles excitations et proportionnellement à l'intensité d'excitation aux fortes excitations.

C. Raies de recombinaison dues à des phénomènes d'émission stimulée

Pour obtenir une émission stimulée entre deux niveaux, il est nécessaire d'inverser la population de ces deux niveaux (voir appendice D).

L'inversion de population doit, en outre, être suffisante pour contrebalancer les pertes dans le système (pertes par réflexion, diffraction, absorption ...).

a) Emission de recombinaison des excitons

La variation du nombre de photons émis en fonction du temps est égale (voir appendice D) au nombre de photons émis (émissions spontanée et stimulée), diminuée du nombre de photons détruits (absorption et autres pertes).

Haken et Nikitine[43,50,51] ont récemment donné l'expression de cette variation pour certains mécanismes de recombinaison excitonique.

Dans le cas de l'émission de recombinaison d'excitons libres, les taux d'émission et d'absorption sont respectivement proportionnels à $n_x (N_x + 1)$ et $(n_x + 1)N_x$, n_x étant la densité d'excitons et N_x la densité de photons (voir appendice B). La variation du nombre de photons N_x en fonction du temps t s'écrit donc :

$$\frac{dN_x}{dt} = G\, n_x\, (N_x+1) - G\, (n_x+1) N_x - 2\, \kappa_x N_x$$

$$= G\, (n_x - N_x) - 2\, \kappa_x N_x$$

où G représente un élément de la matrice optique de transition

$2\, \kappa_x N_x$ représente le taux de pertes autres que l'absorption, κ_x étant le coefficient de pertes.

Cette équation montre immédiatement que l'émission excitonique directe ne peut donner lieu à une émission stimulée puisque nous n'avons pas de terme d'émission qui soit proportionnel au nombre N_x de photons émis.

Dans le cas de l'émission excitonique directe, nous avons une réabsorption très importante de l'émission, vu la loi de conservation de moments, comme nous l'avons montré précédemment. Cette réabsorption s'oppose à tout effet stimulé.

b) Emission de recombinaison des excitons avec émission simultanée de phonons

L'émission par recombinaisons d'excitons libres avec émission simultanée de phonons peut être stimulée, la réabsorption étant extrêmement faible.

En effet, à cette émission correspond, à la même fréquence, une absorption avec absorption simultanée de phonons qui est proportionnelle au nombre P de phonons présents dans le cristal, donc négligeable à très basse température. La possibilité de stimulation est donc importante.

La variation du nombre de photons émis N_{Lo} en fonction du temps est égale au nombre de photons émis spontanément et par émission stimulée, moins le nombre de photons perdus par des processus autres que l'absorption :

$$\frac{d\, N_{Lo}}{dt} = C n_x \left[N_{Lo}+1\right] - 2\, \kappa_{Lo} N_{Lo}$$

c) Emission de recombinaison d'excitons par collisions inélastiques

La réabsorption de l'émission due à une collision exciton-exciton correspondrait au processus où un électron et un trou se couplent pour former un exciton qui rencontre un autre exciton créé optiquement, ce qui est bien improbable. La probabilité de stimulation de la raie est donc très grande.

La variation du nombre de photons émis N_M en fonction du temps est donnée par :

$$\frac{d\,N_M}{dt} = B\,n_x^2\left[N_M+1\right] - 2\,\kappa_M N_M$$

d) Emission de recombinaison de biexcitons

La possibilité d'obtenir une émission stimulée par recombinaison de biexcitons est importante. En effet, le processus inverse qui correspond à la création d'une molécule excitonique par la rencontre d'un exciton et d'un autre exciton créé optiquement est hautement improbable. L'absorption correspondante, de même fréquence que l'émission de recombinaison de biexcitons, est donc négligeable.

La variation du nombre de photons N_B en fonction du temps est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{d\,N_B}{dt} = B\,n_x^2\left[N_B+1\right] - 2\,\kappa_B N_B$$

CHAPITRE II

LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'objet de ce chapitre est de présenter les dispositifs expérimentaux mis au point pour étudier aux très basses températures la luminescence et l'absorption de nos échantillons irradiés par des sources très intenses (laser) et par des sources conventionnelles.

I. MONTAGE OPTIQUE DE LUMINESCENCE

Une photographie du dispositif expérimental est présentée sur la figure 5. Le montage est représenté de manière schématique sur la figure 6.

1° Méthodes expérimentales

A. Etude spectrophotographique

L'échantillon à étudier est porté à très basse température dans un cryostat. On excite la luminescence de cet échantillon en l'éclairant soit avec une source conventionnelle, soit avec une source laser ultraviolette. L'image de la plage éclairée de l'échantillon est formée sur la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau utilisé également en spectrographe. La luminescence est alors enregistrée sur plaques photographiques.

B. Etude spectrophotométrique

Le spectre de luminescence peut également être mesuré

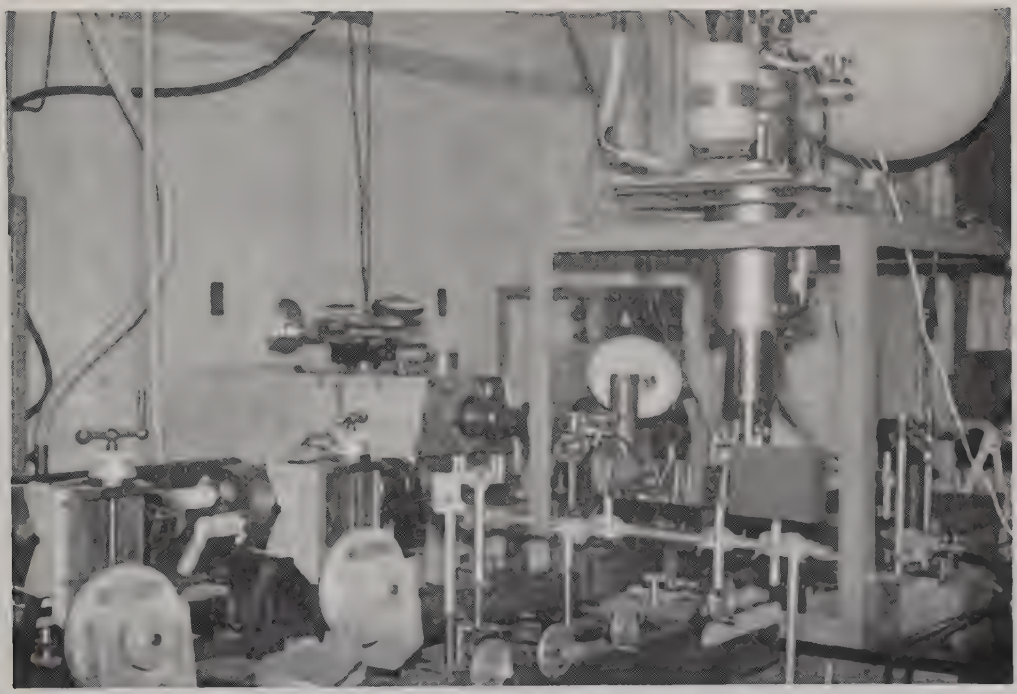

Figure 5

Photographie du dispositif expérimental
d'étude de la luminescence

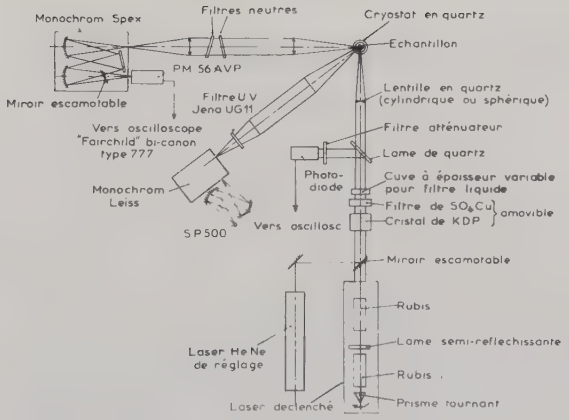

Figure 6

Représentation schématique du montage expérimental d'étude de la luminescence

longueur d'onde par longueur d'onde à l'aide d'un photomultiplicateur placé à la fente de sortie du monochromateur et relié à un oscilloscope.

Dans ces conditions, nous avons également mesuré la variation de l'intensité des raies d'émission en fonction de l'intensité d'excitation.

Nous allons maintenant analyser de manière détaillée les différents éléments de ce montage.

2° Etude des différents éléments du montage

A. Montage cryostatique

a) Description

α) *Cryostat en verre*

Nous avons opéré à la température de l'hélium liquide (4,2°K).

Le cryostat comprend deux vases Dewar coaxiaux en pyrex avec appendices en quartz. Le vase interne, contenant l'échantillon fixé à l'extrémité d'une tige métallique, est rempli d'hélium liquide (4,2°K). Le vase externe, rempli d'azote liquide, absorbe la chaleur et les radiations susceptibles de faire évaporer rapidement l'hélium. Un bouchon en mousse empêche l'azote liquide de descendre jusqu'au niveau de l'échantillon et de former des bulles sur le trajet optique. Un écran de cuivre, dans lequel des ouvertures ont été aménagées pour laisser passer les faisceaux d'excitation et de luminescence, est refroidi par l'azote liquide et sert d'écran thermique au niveau de l'échantillon dans l'appendice du cryostat. Un jet d'air chaud et sec, dirigé vers la queue du cryostat, permet d'éviter la formation de buée sur celle-ci pendant l'étude optique.

β) *Cryostat métallique*

Le cryostat métallique que nous avons utilisé nous permet de travailler de la température ordinaire

jusqu'à de très basses températures (4°K). La variation de la température de l'échantillon est assuré par l'intermédiaire d'un gaz d'échange.

Le corps du cryostat (figure 7) (Polycryostat construit par l'Air Liquide) est classique. Il est constitué d'une enceinte externe qui permet de réaliser autour des vases d'hélium et d'azote un vide de 10^{-6} - 10^{-7} mm de mercure. A l'intérieur, le récipient contenant l'azote liquide, prolongé par un écran de cuivre tout autour du vase à hélium et de la queue contenant l'échantillon,en assure le prérefroidissement et l'isolation thermique.

La queue du cryostat, réalisée dans notre laboratoire, est fixée à la partie inférieure du réservoir à hélium. Elle se démonte entièrement par le bas de l'appareil, les liaisons étant faites par brides.

L'échantillon est placé sur un support métallique dans une atmosphère d'hélium gazeux (figure 8). L'enceinte contenant ce gaz possède quatre fenêtres planes en quartz (fixées par des vis de bronze phosphoreux et rendues étanches par des joints d'indium) permettant ainsi le passage des faisceaux lumineux. L'alimentation en hélium gazeux se fait de la manière suivante : l'hélium liquide, prélevé à la base du vase à hélium à travers un orifice calibré destiné à en limiter le débit, parvient dans un échangeur en bronze poreux où il se gazéifie avant de circuler dans l'enceinte où se trouve l'échantillon. Une résistance chauffante, sans self, bobinée sur l'échangeur permet de réguler la température du gaz injecté dans la chambre. Les vapeurs sortant de l'échangeur sont évacuées, par un tube isolé thermiquement raccordé à la bride supérieure du cryostat. Ce tube sert également de passage aux fils du thermocouple et aux fils de chauffage. L'écran de cuivre entourant la chambre et relié par un manchon en cuivre au vase d'azote est démontable ainsi que l'enveloppe extérieure de la queue du cryostat.

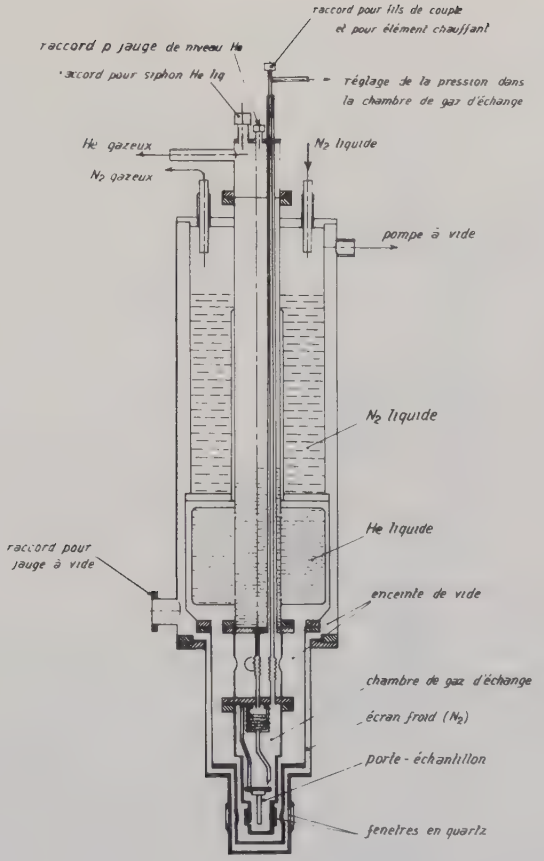

Figure 7

Représentation schématique de l'ensemble
du cryostat métallique à température variable.

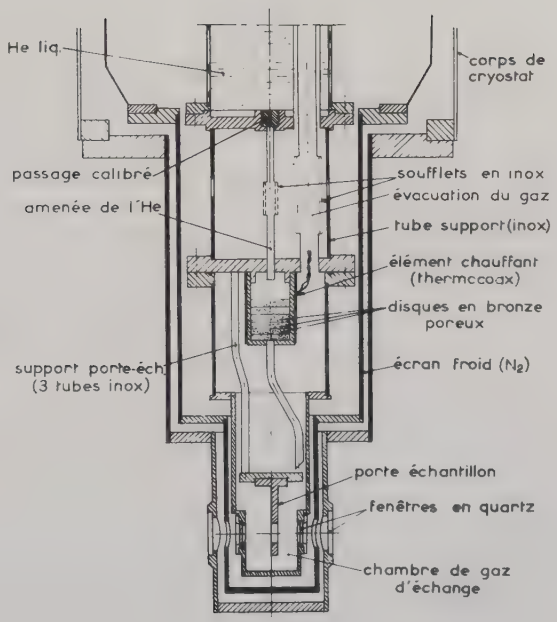

Figure 8

Représentation schématique de la queue du cryostat métallique

b) Détermination de la température

La température est mesurée au moyen d'un thermocouple dont l'une des branches est constituée par un fil de chromel et l'autre par un fil d'un alliage d'or et de fer. Sa sensibilité est de l'ordre de 14 µV par degré Kelvin et varie relativement peu dans le domaine de température étudié, de 1,5°K à 300°K. La soudure de référence est plongée dans un vase d'azote liquide. La soudure de mesure est fixée sur le support métallique de l'échantillon. Le procédé de fixation de cette soudure doit assurer un excellent contact thermique et une très bonne isolation électrique pour éviter les forces électromotrices parasites.

B. Sources lumineuses d'excitation

a) Source lumineuse conventionnelle

Elle est fournie par une lampe à vapeur de mercure haute pression (type SP 500 Philips) d'une puissance de 500 W, refroidie par circulation d'eau. La lumière est filtrée par un monochromateur à prisme Leiss, suivi d'un filtre Iéna UG 11 ayant une bande de transparence dans l'ultraviolet. Une lentille sphérique, en silice fondue, focalise le faisceau sur l'échantillon. L'énergie des photons est de 3,5 eV et leur flux de 10^{13} photons/cm^2.s.

Cette source nous permet de comparer la luminescence produite pour une excitation du cristal par une faible densité de photons (excitation conventionnelle) à celle produite pour une excitation par une très grande densité de photons (laser ultraviolet).

b) Source lumineuse laser ultraviolette

La source ultraviolette est fournie par un laser à rubis, déclenché par prisme tournant (réalisé au Centre de Recherche de la CGE) suivi d'un cristal de KDP (KH_2PO_4) qui a la propriété de doubler la fréquence des photons du laser rouge avec un rendement de 1 à 2 %.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

. puissance maximale : 0,5 MW
. longueur d'onde émise : 3471,5 Å
(3,56 eV - 28806 cm^{-1})
. durée de l'impulsion : 17 nanosecondes
. énergie : environ 10^{-2} joule
. flux de photons : 10^{24} photons/cm^2.sec

On mesure l'énergie totale émise à l'aide d'une thermopile balistique TRG 101 préalablement étalonnée (242 µV/joule) placée dans le faisceau. La tension intégrée induite est mesurée à l'aide d'un microvoltmètre.

Une solution saturée de SO_4Cu, placée directement après le cristal de KDP, élimine par absorption toute lumière rouge, tout en étant transparente pour la lumière ultraviolette.

L'atténuation du faisceau laser (dans un rapport de 1 à 10^4) se fait à l'aide d'une cuve à faces parallèles Jobin et Yvon, d'écartement variable contenant une solution de K_2CrO_4.

L'intensité du faisceau laser, après la cuve atténuatrice, est mesurée en réfléchissant une partie du faisceau à l'aide d'une lame de quartz sur une cellule photoélectrique du type CSF F 2096 ou sur une photodiode (type SGD 100 A). Le signal électrique de la cellule ou de la photodiode est envoyé sur l'une des entrées d'un oscilloscope Fairchild bi-canon, type 777 (bande passante 100 MHz) équipé de deux tiroirs Y du type 7608 (bande passante 50 MHz , temps de montée : 7,5 nanosecondes). Ainsi nous pouvons mesurer l'amplitude et la durée des impulsions lumineuses d'excitation.

Le faisceau est finalement focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille cylindrique ou sphérique en silice fondue (f = 30 cm).

C. Détection de la luminescence

La lumière émise par le cristal est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur Spex 1700 à montage Czerny-Turner. (Un filtre absorbant la lumière excitatrice est placé devant la fente d'entrée). Il est équipé d'un réseau à 1200 traits/mm, blazé à 5000 Å (Bausch-Lomb). Il possède une grande luminosité (ouverture f / 6,8) et une dispersion linéaire de 10 Å/mm dans le premier ordre.

a) Détection spectrophotographique de la luminescence

Un dispositif à miroir permet d'utiliser ce monochromateur comme spectrographe pour photographier les spectres de luminescence obtenus dans un domaine de 500 Å.

La détection de la luminescence se fait par plaques Superfulgur ou plaques Polaroïd (3000 ASA).

b) Détection spectrophotométrique de la luminescence

Le monochromateur est muni d'un système de défilement des longueurs d'onde.

Le spectre de luminescence est ainsi mesuré longueur d'onde par longueur d'onde pour des valeurs fixes de l'intensité d'excitation ultraviolette laser. La variation de l'intensité de la luminescence en fonction de l'intensité d'excitation est également mesurée pour différentes longueurs d'onde intéressantes.

Pour ces mesures, nous utilisons un photomultiplicateur placé devant la fente de sortie du monochromateur. C'est un 56 AVP à réponse rapide (couche S_{11}, temps de montée : 3 nanosecondes, 14 dynodes) et à faible bruit. Pour éviter de saturer notre photomultiplicateur, nous avons employé des filtres neutres préalablement étalonnés, placés entre l'échantillon et la fente d'entrée du mono-

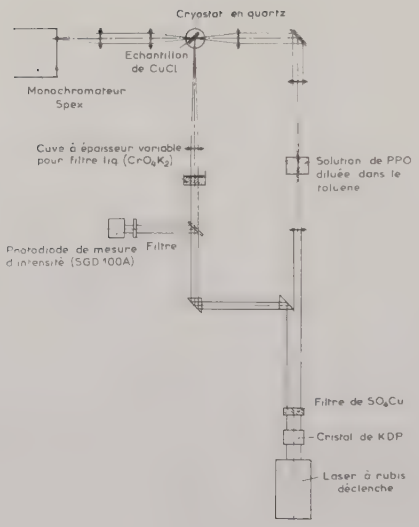

Figure 9

Représentation schématique du montage permettant la mesure qualitative de l'absorption sous l'effet d'une forte intensité d'excitation ultraviolette

chromateur.

Le signal de ce photomultiplicateur est envoyé soit sur l'une des entrées d'un oscilloscope bi-canon Fairchild pour les mesures de luminescence excitée par laser, soit sur un enregistreur potentiométrique pour les mesures de luminescence excitée par la lampe à vapeur de mercure.

A l'aide d'une caméra Steinheil, nous pouvons photographier simultanément sur l'écran de l'oscilloscope les signaux représentant la variation dans le temps des impulsions lumineuses d'émission (à une longueur d'onde donnée) et des impulsions lumineuses d'excitation, et ainsi, mesurer leurs intensités respectives.

D. Réglages optiques

Le laser à rubis fonctionnant par intermittence, il est nécessaire d'utiliser un laser He-Ne continu de 0,3 mW pour simuler la lumière du laser à rubis et effectuer les réglages optiques.

II. MONTAGE OPTIQUE D'ABSORPTION SOUS L'EFFET D'UNE FORTE INTENSITE D'EXCITATION ULTRAVIOLETTE

1° Mesures qualitatives

A. Principe de la mesure

Le dispositif expérimental, utilisé pour la réalisation de cette étude, est représenté schématiquement sur la figure 9.

La moitié du faisceau ultraviolet laser est semi-focalisée à l'arrière de l'échantillon et excite le cristal dans la région d'absorption bande à bande (l'échantillon a été ainsi placé afin que sa luminescence soit réabsorbée). Comme nous l'avons décrit précédemment, une cuve à faces parallèles, d'écartement variable, remplie d'une solution de bichromate de potassium, permet de faire varier l'intensité de ce faisceau. Les variations du fais-

ceau laser sont également enregistrées comme précédemment.

L'autre moitié du faisceau est focalisée dans une cuve contenant un scintillateur. L'émission de ce scintillateur est focalisée à l'aide d'une lentille sphérique sur l'échantillon strictement à l'endroit où arrive le faisceau ultraviolet intense. Cette émission est utilisée pour enregistrer spectrophotographiquement, sous l'impact d'une forte intensité de photons ultraviolets, le spectre d'absorption de nos échantillons.

Les chemins optiques des deux faisceaux, excitation ultraviolette d'une part et émission du scintillateur d'autre part, sont égaux afin d'avoir une excellente coïncidence en temps entre les deux faisceaux : la lumière d'émission du scintillateur dont on mesure l'absorption à travers le cristal doit arriver strictement au même moment sur l'échantillon que la lumière laser ultraviolette.

De plus, la décroissance de l'émission du scintillateur étant de l'ordre de 1,4 ns[52], l'émission du scintillateur coïncide dans le temps avec l'impulsion laser ultraviolette.

B. Scintillateurs

L'utilisation de la luminescence des scintillateurs s'est révélée extrêmement intéressante en spectroscopie ultra-rapide et notamment pour étudier l'absorption d'échantillons excités par laser ultraviolet.

Les scintillateurs que nous avons employés ont une bande d'émission dont la largeur spectrale recouvre le spectre d'absorption excitonique de nos échantillons. Ceux que nous avons le plus couramment utilisés sont :

. α NND : concentration de $0{,}8.10^{-4}$ M/ℓ,
diluée dans du toluène,
largeur spectrale : 3850 - 4300 Å.

. PPO : concentration de 10^{-4} M/ℓ ($1{,}25.10^{-3}$ g/ℓ), diluée dans du toluène.
largeur spectrale : 3750 - 4200 Å

Pour l'étude du spectre d'absorption excitonique du chlorure de cuivre, nous avons surtout utilisé du PPO dilué dans du toluène.

2° Mesures quantitatives

A. Principe détaillé de la mesure

Une photographie du dispositif expérimental est présentée sur la figure 10 et le montage est représenté de manière schématique sur la figure 11.

L'échantillon de CuCl est simultanément éclairé par une lampe à éclairs (flash), dont l'émission recouvre le spectre d'absorption excitonique de CuCl, et par la lumière laser ultraviolette.

L'expérience consiste à mesurer, longueur d'onde par longueur d'onde, la variation de l'absorption de la lampe à éclairs dans le cristal pendant l'excitation laser, pour différentes intensités de cette excitation. Un déplacement de raie d'absorption représente, à une longueur d'onde donnée dans la raie, une augmentation ou une diminution de la transmission de la lampe à éclairs pendant la durée de l'impulsion laser.

Le faisceau issu de la lampe à éclairs est focalisé sur le cristal, puis, après avoir traversé le cristal, est réfléchi par un miroir sphérique vers la fente d'entrée du monochromateur (M65 Jobin Yvon dispersion 12 Å/mm) à la sortie duquel se trouvent les circuits de détection constitués d'un photomultiplicateur (XP 1002 à photocathode S 20 très sensible dans la région spectrale étudiée), et d'un oscilloscope (Tektronix 585) équipé d'une caméra. L'intensité des éclairs de la lampe n'étant pas constante, on la mesure en envoyant une partie du faisceau (environ 5 %) sur une photodiode rapide dont le

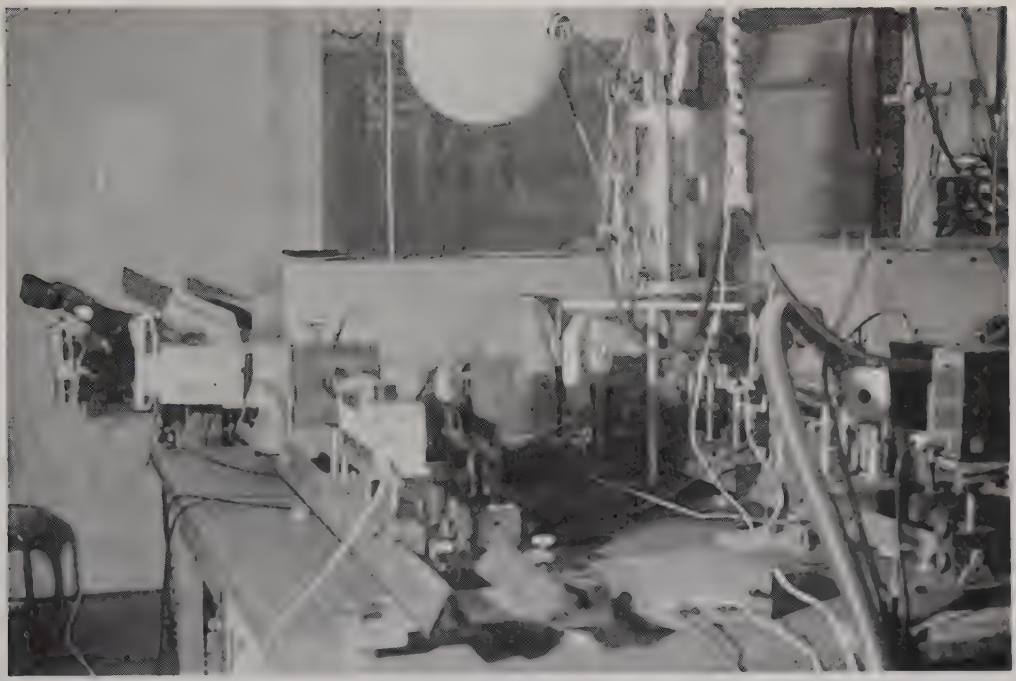

Figure 10

Photographie du montage
de l'étude de l'absorption

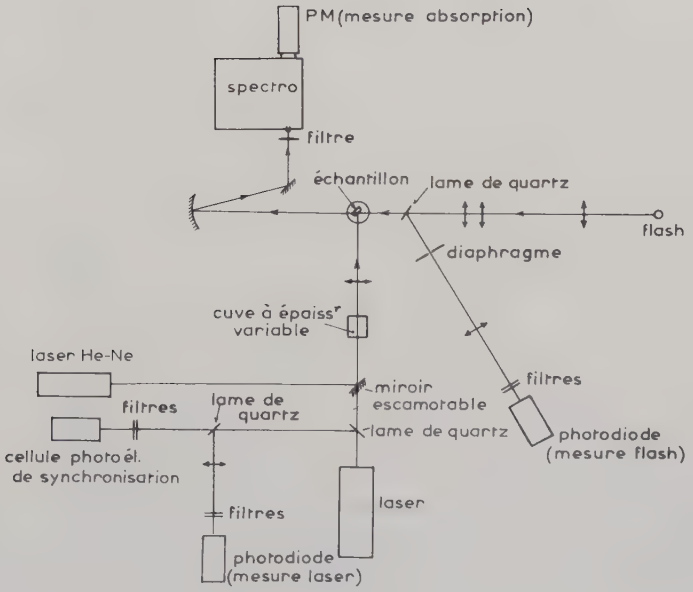

Figure 11

Représentation schématique du montage permettant la mesure quantitative de la variation de l'absorption induite par une forte intensité d'excitation ultraviolette

signal est observé sur un deuxième oscilloscope (Fairchild bi-canon type 777) également équipé d'une caméra.

Le faisceau laser ultraviolet dont l'intensité est atténuée, comme dans le montage de luminescence, à travers une cuve à épaisseur variable remplie de CrO_4K_2 est semi-focalisé sur l'échantillon de façon à recouvrir complètement l'image de la lampe à éclairs sur le cristal. Son intensité n'étant pas parfaitement reproductible, il est nécessaire de la mesurer à chaque tir. Ceci est réalisé en envoyant une partie du faisceau (environ 5 %) sur une photodiode rapide dont le signal est observé sur le deuxième oscilloscope. Une partie équivalente du faisceau laser est envoyée sur une cellule photoélectrique qui donne le signal de déclenchement des oscilloscopes.

Un circuit, constitué d'une ligne à retard et d'un éclateur déclenché, permet de synchroniser les deux pulses lumineux du flash et du laser de telle sorte que l'impulsion laser (30 ns) coïncide dans le temps avec le maximum de l'intensité de l'éclair de la lampe (7 µs). La précision de cette synchronisation est en moyenne de 500 ns suivant les réglages effectués sur l'éclateur.

B. Etude des différents éléments du montage

a) Le laser

Pour cette expérience, nous avons utilisé un laser TRG 104 déclenché par prisme tournant. Il se compose d'une tête laser dans laquelle se trouve un barreau de rubis placé dans une cavité optique fermée à une extrémité par un miroir semi-réfléchissant (30 % de réflexion) et, à l'autre extrémité, par un prisme à réflexion totale. La fréquence des photons émis est doublée par un cristal de KDP et l'on obtient de la lumière ultraviolette intense qui est utilisée pour exciter le cristal. L'atténuation du faisceau laser ultraviolet se fait comme dans le montage de luminescence, à l'aide d'une cuve à faces parallèles, d'écartement variable contenant une solution de CrO_4K_2.

La fréquence de tir est de un par minute avec une puissance maximale de 4 à 5 MW. Un signal électrique donné par la rotation du prisme 500 µs avant le tir du laser permet le déclenchement synchronisé de la lampe à éclairs.

b) La lampe à éclairs

α) *Généralités. Circuit d'alimentation et de déclenchement*

La lampe à éclairs transforme l'énergie électrique, stockée dans des condensateurs, en énergie lumineuse. L'intensité de ce faisceau doit être la plus grande possible, ce qui exclut toute décharge oscillante dans les condensateurs, c'est-à-dire que le circuit électrique doit satisfaire à la condition $R^2 - \frac{4L}{C} > 0$, où R est sa résistance, L sa self et C sa capacité.

Sachant que la brillance de la lampe et l'onde de choc associée à la décharge varient comme la densité du courant électrique qui traverse cette lampe, il faut donc :

. emmagasiner un maximum d'énergie électrique;
. limiter le volume et surtout la section de décharge du tube à éclairs;
. utiliser un matériau assez souple pour amortir l'onde de choc sans faire exploser le tube.

L'énergie électrique est donnée par $\frac{1}{2} CV^2$. Pour des raisons de commodité de détection, la largeur de l'impulsion doit être de quelques microsecondes, les constantes du circuit sont donc approximativement fixées, en particulier C. L'augmentation de l'énergie n'est donc possible qu'en augmentant la tension d'alimentation.

Cependant, la limitation du volume et de la section du canal de décharge impose une diminution de l'espace interélectrode et, par conséquent, une diminution de la tension disruptive de la lampe. Ces deux conditions ne sont donc compatibles qu'en plaçant en série, dans le circuit de décharge, un interrupteur formé d'un éclateur

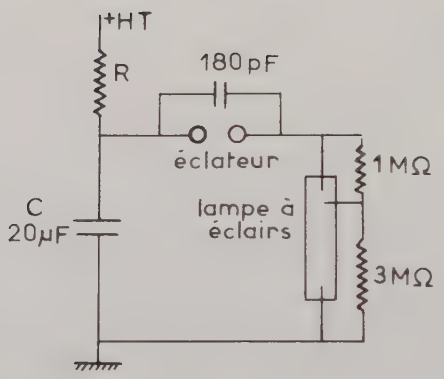

Figure 12

Schéma de principe du circuit
de la lampe à éclairs

déclenché. Le schéma de principe du circuit est donné sur la figure 12.

Une alimentation à courant continu charge les capacités (20 µF) à une tension d'environ 4 KV, inférieure à la tension disruptive de l'éclateur, mais largement supérieure à celle de la lampe à éclairs. Quand l'éclateur conduit, les condensateurs se déchargent dans le circuit en régime apériodique. Un pont de résistances est placé en parallèle sur la lampe pour qu'en plus de la surtension une étincelle se produise dans le tube, préionise le gaz et facilite l'allumage.

L'éclateur est formé de trois électrodes placées dans une enceinte remplie d'azote à la pression atmosphérique. Deux de ces électrodes forment l'anode et la cathode, entre lesquelles se déchargent les condensateurs, la troisième, non représentée sur la figure, placée au centre de la cathode est l'électrode de déclenchement. Les électrodes sont conçues de telle façon que les étincelles se produisent entre anode et cathode et non entre anode et électrode de déclenchement.

Le circuit de déclenchement de l'éclateur se compose d'une capacité (1 µF chargée à 500 V) qui se décharge, par l'intermédiaire d'un krytron (KN4) fonctionnant en interrupteur, dans le primaire d'un transformateur au secondaire duquel apparaît une impulsion d'environ 15 KV. Cette impulsion négative est appliquée sur l'électrode de déclenchement de l'éclateur.

β) *Description de la lampe à éclairs*

Les lampes à éclairs utilisées, construites au laboratoire, contiennent de l'air à une pression d'environ 10 mm de mercure. La construction de la lampe est principalement conditionnée par la résistance mécanique des matériaux transparents employés. Le matériau doit :

. supporter l'onde de choc sans se briser ;
. être assez dur pour limiter l'ablation produite par la décharge ;
. rester transparent.

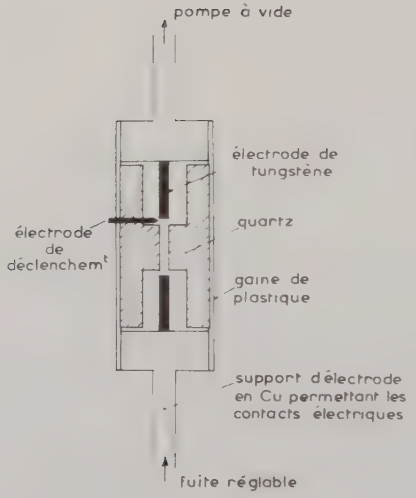

Figure 13

Schéma de la lampe à éclairs

Ces conditions nous ont conduit à utiliser deux demi-cylindres de quartz juxtaposés de diamètre extérieur 20 mm, intérieur 2 mm, enrobés d'une gaine de plastique (figure 13). Aux deux extrémités se trouvent des électrodes de tungstène entre lesquelles se produit la décharge. L'espace interélectrode est d'environ 8 mm. Une électrode auxiliaire favorise l'allumage. Ces lampes permettent de dissiper une énergie électrique de 20 Joules/µs et leur brillance est satisfaisante. Leur principal inconvénient est l'élargissement du canal de décharge par ablation du quartz. La résistance électrique de la lampe diminue et la décharge devient oscillante. Ce phénomène limite leur durée de vie à un millier d'éclairs environ.

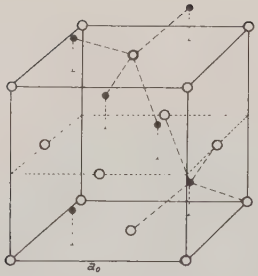

Figure 14

Structure de CuCl - Type blende .

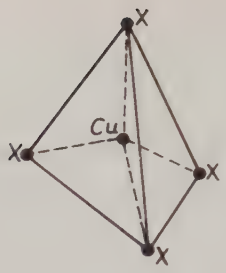

Figure 15

Disposition des atomes

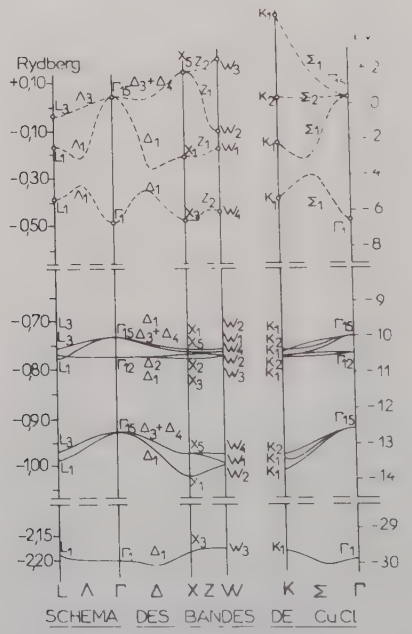

Figure 16

Structure de bande de CuCl dans les directions de hautes symétries Λ, Δ et Σ

CHAPITRE III

ETUDE DU CHLORURE DE CUIVRE

I. INTRODUCTION

1° Données cristallographiques

Le chlorure de cuivre est un composé I-VII isolant, cristallisant dans le système cubique et dont le réseau est du type blende (sans centre d'inversion). Les atomes de cuivre forment un réseau cubique à faces centrées; les atomes de chlore en forment un autre identique, décalé du quart de la diagonale principale (figure 14). Il y a quatre molécules CuCl par maille élémentaire dont le paramètre à température ambiante est le suivant :

$$a_o = 5{,}416 \text{ Å}$$

Chaque atome de cuivre se trouve au centre d'un tétraèdre régulier formé de quatre atomes de Cl et réciproquement (figures 14 et 15).

2° Données sur la structure de bande

La structure de bande de CuCl a été calculée par Song[53] (figure 16) en employant la méthode des liaisons fortes (L.C.A.O.) pour les bandes de valence et la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W.) pour les bandes de conduction. Plus récemment, Khan[54] a recalculé les deux premières bandes de conduction par la méthode de O.P.W. en montrant qu'il faut considérer l'influence des six premiers voisins dans l'espace réciproque - Song n'a considéré que les deux premiers voisins - pour avoir une bonne convergence. Ils ont montré que le CuCl

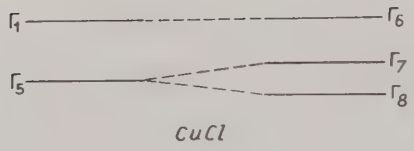

Figure 17

Symétrie des bandes de valence et de conduction de CuCl (effet du couplage spin-orbite)

est un cristal à transition directe. Le minimum de la bande de conduction la plus basse et le maximum de la bande de valence la plus élevée sont au centre de la zone de Brillouin au point Γ.

Les bandes de valence sont assez plates; la plus élevée en énergie est composée d'orbitales 3d de Cu^+ et d'une faible participation d'orbitales 3p de Cl^-; elle est de symétrie Γ_5 (Γ_{15} dans les notations de Song) - dans ce mémoire, nous avons utilisé les notations de Bethe - triplement dégénérée au centre de la zone de Brillouin où elle présente un maximum. La bande de valence suivante est composée d'orbitales 3p du Cl^- avec une participation d'orbitales 3d du Cu^+.

La bande de conduction la plus basse est composée d'orbitales 4s du Cu^+ et 4s du Cl^-. Elle est de symétrie Γ_1 au centre de la zone de Brillouin (non dégénérée).

En considérant l'effet de couplage spin-orbite, la bande de conduction de symétrie Γ_1 devient de symétrie Γ_6 et il y a levée de dégénérescence pour la bande de valence de symétrie Γ_5. Elle se décompose en deux bandes, l'une de symétrie Γ_7 non dégénérée, l'autre de symétrie Γ_8 doublement dégénérée (figure 17). Cette séparation spin-orbite est de 0,07 eV[55].

3° Données sur l'absorption et la symétrie des états excitoniques

La symétrie des excitons au centre de la zone de Brillouin est donnée par le produit direct $\Gamma_c \otimes \Gamma_e \otimes \Gamma_v$[56,57] où Γ_v et Γ_c sont les symétries des bandes de valence et de conduction et Γ_e est la symétrie de la fonction enveloppe excitonique.

La symétrie des excitons $S(\Gamma_e = \Gamma_1)$ est donc donnée par $\Gamma_6 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_2 + \Gamma_5$ pour les excitons formés d'un électron de symétrie Γ_6 et d'un trou de symétrie Γ_7.

Le niveau excitonique de symétrie Γ_5 correspond à un exciton triplet ou orthoexciton, alors que le niveau excitonique de symétrie Γ_2 correspond à un exciton singlet ou paraexciton.

Pour les excitons formés d'un électron de symétrie Γ_6 et d'un trou de symétrie Γ_8, la symétrie des excitons S est donnée par :

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

La transition de l'état fondamental du cristal vers le niveau excitonique est permise si la symétrie de l'opérateur du moment dipolaire est contenue dans la symétrie de l'exciton. La symétrie Γ_5 étant associée à l'opérateur du moment dipolaire, les transitions vers les niveaux excitoniques de symétrie Γ_5 sont permises.

Aux transitions bande à bande $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ et $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ correspondent donc respectivement des séries de raies d'absorption excitonique permises, appelées série de raies fines et série de raies diffuses qui ont été étudiées en détail par Ringeissen et Nikitine[58-62]. La raie n = 1 de la série fine correspond à une énergie plus faible que la raie n = 1 de la série diffuse. Les raies suivantes de la série fine sont toutes d'énergie inférieure à l'ensemble des autres raies de la série diffuse.

Ringeissen[60], par l'étude de l'absorption d'échantillons minces, a mis en évidence, à côté de la raie très intense de la série fine correspondant à la transition de l'état fondamental Γ_1 vers le niveau n = 1 de l'exciton triplet (symétrie Γ_5), une raie d'intensité beaucoup plus faible, située vers les plus faibles énergies. Par la suite, Certier et Nikitine[63,64] ont pu montrer, par l'étude de l'anomalie de réflexion correspondante, en champ magnétique intense, que cette raie faible correspond à une transition entre l'état fondamental de symétrie

Γ_1 et le niveau d'énergie de l'exciton singlet (symétrie Γ_2). La différence d'énergie entre les niveaux Γ_2 et Γ_5 est de 50 cm^{-1} (6,2 meV)[63,66].

Ringeissen[60] a également déduit, de l'étude détaillée de la série fine, les données suivantes concernant l'exciton correspondant dans le chlorure de cuivre :

$m = 0,406\ m_o$ masse réduite de l'exciton,
$m_e^* = 0,415\ m_o$ masse effective de l'électron,
$m_t^* = 20\ m_o$ masse effective du trou,
m_o étant la masse de l'électron libre.

4° Echantillons utilisés

Les cristaux de CuCl, que nous avons utilisés, ont été fabriqués au laboratoire par des méthodes mises au point par Schwab[65]. Ils se présentent sous forme de blocs de CuCl polycristallins, parfaitement transparents et purifiés par fusion de zone.

Les échantillons minces de CuCl (0,5 à 1µ), que nous avons employés pour nos études d'absorption, ont été obtenus par sublimation sur une lame de quartz[60], puis recuits.

II. LUMINESCENCE DE CuCl EXCITE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS (SOURCE CONVENTIONNELLE)

Les échantillons transparents de CuCl présentent, aux basses températures, un spectre d'émission de raies fines au voisinage de la région d'absorption fondamentale et de larges bandes d'émission vers les plus faibles énergies.

1° Description du spectre à différentes températures

La figure 18 représente le spectre de luminescence de CuCl à différentes températures enregistré

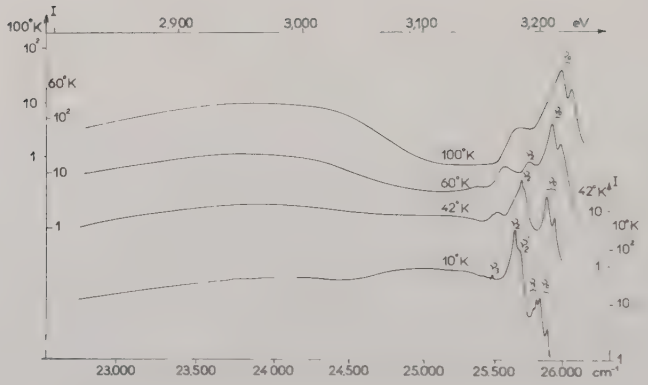

Figure 18

Luminescence de CuCl à 10°K, 42°K, 60°K et 100°K.
Quatre échelles sont utilisées en ordonnée
pour la clarté de la figure.

spectrophotométriquement *. On observe, vers les grandes énergies, la raie d'émission de résonance ν_o correspondant à la raie d'absorption n = 1 de la première série excitonique (série fine). Son intensité est faible aux très basses températures où d'autres mécanismes de recombinaison la concurrencent. Elle devient très importante vers 80°K, puis elle diminue pour disparaître vers 200°K. Cette raie est partiellement réabsorbée; on observe, en effet, un minimum dans la raie dont la position coïncide avec celle de la raie d'absorption n = 1 de la série fine (située à 25865 cm^{-1} - 3866 Å à 4,2°K). Cette raie correspond à la recombinaison de l'exciton triplet qui est permise.

Ensuite, apparaissent plusieurs raies fines. Leurs intensités, généralement faibles, varient énormément d'un échantillon à l'autre. Ces raies, appelées ν_1 par Nikitine et alii[63] disparaissent très vite lorsque la température s'élève. Une de ces raies a pu être attribuée à la recombinaison (interdite) du paraexciton de la série excitonique fine (située à 25814 cm^{-1} - 3874 Å à 4,2°K), car elle se renforce dans un champ magnétique[63,66].

Vers les faibles énergies, nous observons la raie ν_2 (située à 25647 cm^{-1} - 3899 Å à la température de l'hélium liquide), qui est la raie la plus intense aux basses températures. Elle diminue rapidement lorsque la température s'élève pour disparaître vers 70°K. Cette raie a été observée avec tous nos échantillons. Diverses interprétations lui ont été données.

Nikitine et Ringeissen[58], montrant que la différence d'énergie entre cette raie et la raie de résonance ν_o correspondait à 218 cm^{-1}, approximativement l'énergie du phonon optique longitudinal (210 cm^{-1})[67], l'ont interprétée comme une recombinaison radiative de l'exciton avec émission d'un phonon longitudinal.

---

* Cette étude a été faite en collaboration avec MM. Raga, Kleim, Mysyrowicz et Grun.

Ueta et Goto[68] observant une raie d'absorption coïncidant avec le maximum de la raie de luminescence, ont supposé, au contraire, qu'il s'agissait d'une raie d'émission à partir d'un niveau d'exciton piégé par un centre neutre. Ringeissen a également observé la raie d'absorption correspondant à ν_2. Par la suite, Certier et alii en ont étudié l'effet Zeeman en absorption[69] et en émission[63,69,70] et ont conclu que le centre était un accepteur neutre (par exemple une vacance de cuivre).

Ces deux interprétations ne sont pas contradictoires. Si on examine la forme de la raie aux températures de l'hélium liquide et de l'hélium liquide pompé, on remarque qu'une raie fine se superpose à une bande beaucoup plus large.

Il n'est donc pas exclu, qu'aux très basses températures, la raie de recombinaison de l'exciton piégé (raie fine) se superpose à la raie de recombinaison de l'exciton libre avec émission d'un phonon longitudinal optique (raie beaucoup plus large). Lorsque la température augmente, la raie de l'exciton piégé (à un centre neutre) disparaît très rapidement; seule l'émission avec création de phonons subsiste.

La raie ν_2' (25693 cm^{-1} - 3892 Å à 4,2°K) est située à 172 cm^{-1} de la raie d'absorption excitonique n = 1. Cette valeur est voisine de l'énergie du phonon optique transversal obtenue par des mesures de transmission dans l'infrarouge[67,71] : ν_{TO}= 170 cm^{-1}. La raie ν_2' peut donc être attribuée à la recombinaison d'un exciton libre avec émission d'un phonon optique transversal. Elle n'est plus observée quand la température s'élève.

La raie fine ν_3, située à 25485 cm^{-1} (3923 Å) à la température de l'hélium liquide, s'observe uniquement à très basse température. Son intensité est variable d'un échantillon à l'autre. Elle disparaît rapidement quand la température augmente. Elle peut être due à la recombinaison d'excitons piégés sur des impuretés[70].

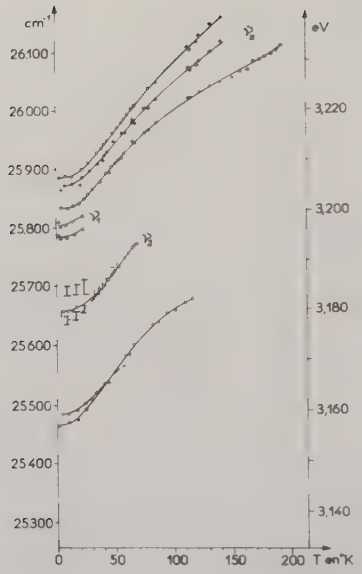

Figure 19

Variation de la position des raies de luminescence de CuCl, en fonction de la température.

- ∘ maxima de luminescence
- • minima de luminescence ou position du creux de réabsorption
- \+ maxima d'absorption (d'après Ringeissen)
- I maxima de luminescence obtenus par décomposition de la raie ν_2.

Certaines raies d'émission de plus faible énergie sont beaucoup plus larges. Leur intensité augmente jusque vers 80°K, pour décroître ensuite. Aucune absorption correspondante n'est observée. Ces raies peuvent donc être interprétées comme des recombinaisons d'excitons libres ou piégés avec émission de phonons.

Finalement, vers les petites énergies, apparaissent deux bandes très larges de luminescence. La première est située à 25030 cm^{-1} (3995 Å) à la température de l'hélium liquide et elle disparaît rapidement lorsque la température s'élève. La seconde, située à 23810 cm^{-1} (4200 Å), subsiste beaucoup plus longtemps.

2° Variation de la position spectrale des raies avec la température

Nous avons suivi la variation de la position des différentes raies avec la température (figure 19). On peut constater que les raies se déplacent systématiquement vers les grandes énergies lorsque la température augmente, alors que, dans la majorité des semiconducteurs ou isolants, les raies excitoniques se déplacent vers les petites énergies lorsque la température augmente (CdS[72]; CdTe[73]; Si, Ge, GaAs[74]).

On admet généralement que la loi de variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température est la suivante[75] :

$$E_g(T) - E_g(o) = (\Delta E_g)_v - \frac{\alpha}{\chi} \left(\frac{\Delta E}{\Delta p}\right)_T T \qquad (1)$$

Le premier terme, calculé à volume constant, représente la contribution due à l'interaction des électrons et des trous avec les phonons. Plusieurs auteurs ont étudié théoriquement sa variation avec la température[73,74,76-78]. Ils ont montré qu'elle pouvait être représentée par :

$$(\Delta E)_v = - \frac{BT^2}{T+\theta} - \frac{A}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

où ν représente la fréquence du phonon optique longitudinal,

A est une constante positive ainsi que B,

θ représente la température de Debye du cristal.

On peut remarquer que ce premier terme fournit toujours une contribution négative à $E_g(T) - E_g(o)$ et ne peut donc expliquer nos résultats expérimentaux.

Le deuxième terme de droite de l'équation (1) représente la contribution due à la variation de dimension de la maille cristalline où :

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_p$ représente le coefficient de dilatation thermique par unité de volume mesuré à pression constante

$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_T$ représente le coefficient de compressibilité par unité de volume mesuré à température constante.

Il peut être positif ou négatif selon le composé étudié.

Dans l'expression de ce terme, le coefficient de compressibilité est négatif, le coefficient de dilatation thermique est négatif jusqu'à 100°K, puis positif au-dessus de 100°K, d'après les travaux de Schaake[79] qui a étudié la variation du paramètre de la maille élémentaire de CuCl, CuBr, CuI en fonction de la température. Finalement, la variation ΔE en fonction de Δp est positive d'après les travaux de Edwards et Drickamer[80].

La contribution totale de ce terme serait donc négative jusqu'à 100°K, ce qui ne correspond pas à nos résultats expérimentaux,et positive au-dessus de 100°K.

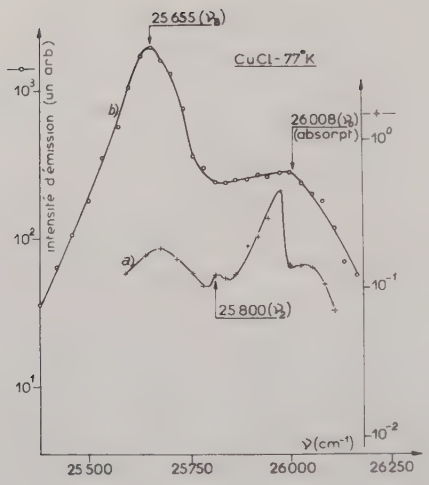

Figure 20

Spectres de luminescence de CuCl à 77°K excité par une source ultraviolette très intense (deux échelles différentes sont utilisées en ordonnées)

a) intensité d'excitation 7.10^{19} photons/mm^2.s

b) intensité d'excitation maximale $9{,}5.10^{22}$ photons/mm^2.s

III. LUMINESCENCE DE CuCl EXCITE PAR UNE GRANDE DENSITE DE PHOTONS ULTRAVIOLETS (LASER)[81-85]

Lorsque la luminescence est excitée par une forte densité de photons ultraviolets, les spectres de recombinaison observés sont différents de ceux obtenus avec une excitation conventionnelle. Nous les avons étudiés spectrographiquement et spectrophotométriquement aux températures de l'azote et de l'hélium liquides.

1° Température de l'azote liquide

A. Etude spectrophotométrique

La figure 20 représente, en échelle semi-logarithmique (les ordonnées ayant été décalées pour simplifier la figure), les spectres de luminescence de CuCl obtenus à la température de l'azote liquide pour deux intensités d'excitation ultraviolette extrêmes.

Chaque spectre a été décrit avec une intensité d'excitation aussi constante que possible. Chaque point expérimental représente la moyenne de plusieurs mesures.

A faible intensité d'excitation (courbe a : 7.10^{19} photons/mm^2.s), on observe, en se déplaçant des fortes vers les faibles énergies spectrales, la raie ν_o due à la recombinaison de l'exciton libre avec son minimum encadré par deux maxima à 25970 (3850,5 Å) et 26040 cm^{-1} (3840 Å); la raie ν_2 (25800 ± 10 cm^{-1} - 3876 Å) qui correspond vraisemblablement à la recombinaison de l'exciton libre avec émission de phonons longitudinaux optiques, ainsi qu'une nouvelle raie ν_B à 25655 ± 10 cm^{-1} (3897 Å).

La courbe b obtenue aux grandes intensités d'excitation ($9{,}5.10^{22}$ photons/mm^2.s) montre que cette nouvelle raie ν_B est devenue très intense. On peut également remarquer, sur cette dernière courbe, la disparition du minimum de la raie ν_o dû à la réabsorption de cette émission de résonance dans le cristal. La raie ν_o est large et présente un maximum vers 26008 cm^{-1} (3845 Å). Nous n'avons

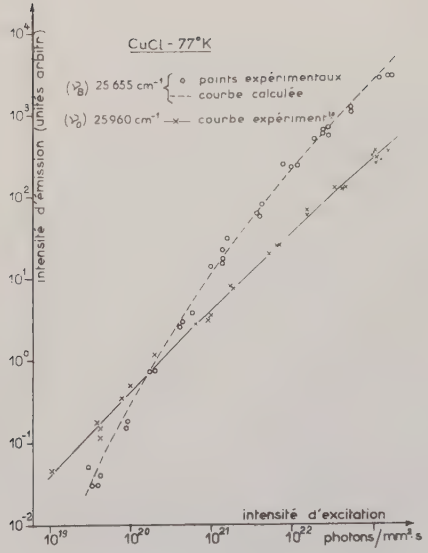

Figure 21

Variation de l'intensité d'émission de ν_B(25655 cm^{-1}) et ν_o(25960 cm^{-1}) à 77°K en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette.

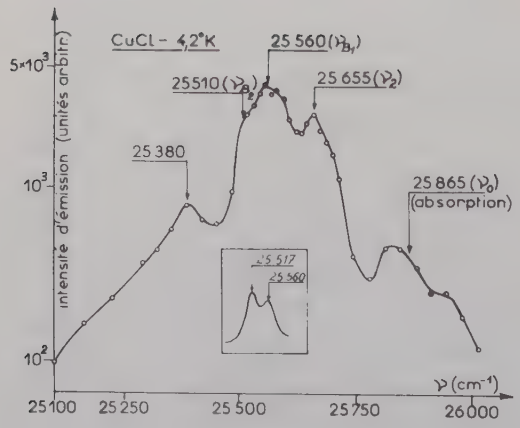

Figure 22

Spectre de luminescence de CuCl à 4,2°K excité par une source laser ultraviolette. (intensité d'excitation : $3,5.10^{23}$ photons/mm^2.s). La partie encadrée correspond au spectre de luminescence enregistré sur plaque photographique dans la région de 25510 cm^{-1}.

pas observé, sur ce spectre, la raie ν_2 qui est toutefois présente à 25798 ± 10 cm^{-1} (3876 Å) sur les enregistrements par plaques photographiques.

B. Variation de l'intensité d'émission des raies ν_o et ν_B en fonction de l'intensité d'excitation

Nous avons représenté sur un graphique, en coordonnées logarithmiques, la mesure de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation correspondante. Nous avons ainsi mesuré, pour un même échantillon (figure 21), la variation du maximum de la raie ν_B en fonction de l'intensité d'excitation et l'avons comparée à la variation de la raie ν_o.

Pour la raie ν_o, l'étude a été faite à 25960 cm^{-1} (3852 Å), région où la raie est très peu réabsorbée dans le cristal. Aux faibles intensités d'excitation, la courbe de variation obtenue est une droite dont la pente est voisine de 1 ; aux plus hautes intensités d'excitation, la pente reste toujours voisine de 1 (0,8).

Pour la raie ν_B, nous avons effectué les mesures à 25655 cm^{-1} (3897 Å) Aux faibles intensités d'excitation, ν_B croît beaucoup plus rapidement que ν_o, ce qui explique que la raie ν_B devienne rapidement beaucoup plus intense que la raie ν_o (la pente est voisine de 1,7). Quand l'intensité d'excitation augmente, ν_B croît linéairement (pente voisine de 0,8).

Il faut remarquer qu'aux fortes intensités d'excitation, l'intensité mesurée de ν_o comporte une contribution de la raie ν_B beaucoup plus intense, alors qu'aux faibles intensités d'excitation, l'intensité mesurée de ν_B comporte une contribution des raies ν_o et ν_2.

2° Température de l'hélium liquide

A. Etude spectrophotométrique

La figure 22 représente le spectre obtenu à la température de l'hélium liquide pour une intensité d'excitation ultraviolette de l'ordre de $3{,}5.10^{23}$ photons/mm^2.s.

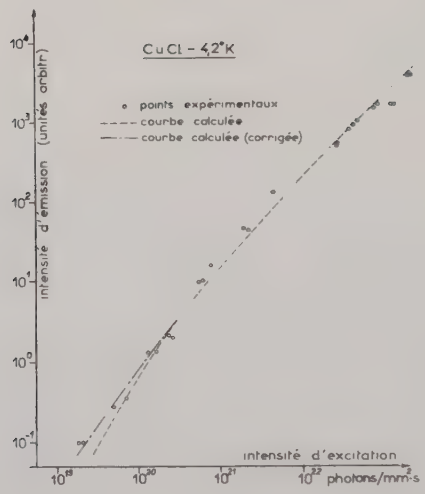

Figure 23

Variation de l'intensité d'émission de ν_B (25555 cm^{-1}) à 4,2°K en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette

La raie ν_o apparaît avec deux maxima encadrant la position de la raie d'absorption excitonique n = 1 (25865 cm^{-1} - 3866 Å) Vers les plus faibles énergies, on observe la raie ν_2 (25655 ± 5 cm^{-1} - 3897 Å) correspondant à la recombinaison de l'exciton libre avec émission simultanée d'un phonon longitudinal optique ainsi qu'à la recombinaison d'excitons captés (sur plaque photographique, nous observons également un épaulement à 25694 ± 20 cm^{-1} - 3892 Å correspondant à la raie ν_2').

Un maximum situé à 25560 ± 10 cm^{-1} (3912 Å). et un épaulement à 25510 ± 15 cm^{-1} (3920 Å) constituent un ensemble très intense appelé ν_B qui est absent sur les spectres obtenus à faible intensité d'excitation (source conventionnelle). Par enregistrement spectrographique[81], on observe deux maxima très bien séparés à 25560 cm^{-1} (3912 Å) et à 25517 cm^{-1} (3919 Å) (figure 22).

Une raie plus faible apparaît également vers les plus faibles énergies (25380 ± 10 cm^{-1} - 3940 Å).

B. Variation de l'intensité d'émission des raies ν_o et ν_B en fonction de l'intensité d'excitation

Nous avons, pour la raie ν_o, effectué les mesures sur une partie non réabsorbée de la raie (25819 cm^{-1} - 3873 Å). La variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation est identique à celle que nous avons observée à la température de l'azote liquide.

Pour les raies nouvelles ν_B, la variation de l'intensité a été étudiée à 25555 cm^{-1} (3913 Å) (une étude analogue a été effectuée à 25520 cm^{-1} (3918 Å), les résultats sont les mêmes). Le comportement est très semblable à celui de la raie ν_B du spectre d'émission obtenu à la température de l'azote liquide. Les points expérimentaux sont représentés sur la figure 23 en coordonnées logarithmiques (on discutera plus loin la courbe calculée présentée sur la même figure). La variation de l'intensité présente deux pentes caractéristiques entre

lesquelles le passage se fait de manière progressive. Pour les faibles intensités d'excitation, la pente est voisine de 1,6 et pour les fortes intensités d'excitation, elle est de l'ordre de 0,9.

3° Tentative d'interprétation des résultats obtenus concernant les raies ν_B et ν_o

La position spectrale, par rapport à la raie ν_o de recombinaison de l'exciton libre, de la nouvelle raie ν_B qui apparaît aussi bien à la température de l'azote liquide qu'à celle de l'hélium liquide, son comportement en fonction de l'intensité d'excitation et la forme de sa bande d'émission ont permis de supposer que cette émission est due à la recombinaison de molécules excitoniques ou biexcitons dans le cristal.

A. Energie de liaison des biexcitons

L'énergie de liaison E_B du biexciton a été calculée par Wehner[42] en fonction du rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou au voisinage de $\sigma = 0$ (voir chapitre I, § II). Cette variation est exprimée par la relation suivante :

$$E_B = E_x\ (1+\sigma)\ (0{,}346 - 0{,}764\ \sqrt{\sigma})$$

Connaissant le rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou ainsi que l'énergie de liaison E_x de l'exciton dans l'état fondamental par l'étude détaillée de l'absorption excitonique faite par Ringeissen et alii[60,61] :

$$\sigma \simeq 0{,}02$$

$$E_x \simeq 0{,}19\ \text{eV}\ (1523\ \text{cm}^{-1})$$

nous avons pu déduire une valeur théorique de E_B de la relation de Wehner :

$$E_B \simeq 0{,}046\ \text{eV}\ (370\ \text{cm}^{-1})$$

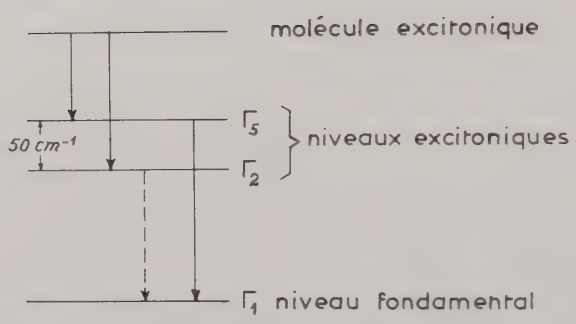

Figure 24

Diagramme des niveaux d'énergie intervenant dans la recombinaison radiative de la molécule excitonique dans CuCl.

A partir du calcul de Nikitine de l'énergie de liaison de la molécule excitonique[43], une valeur de 44,5 meV (359 cm^{-1}) a été obtenue.

L'existence d'une structure fine des raies biexcitoniques observées à la température de l'hélium liquide n'est pas surprenante. La molécule excitonique peut avoir plusieurs niveaux d'énergie correspondant aux différents couplages des spins (électrons, trous, excitons). On peut admettre que la recombinaison de la molécule excitonique se fera à partir de son niveau d'énergie le plus bas vers les deux niveaux d'énergie excitonique de symétrie Γ_5 et Γ_2 (voir figure 24).

Nous ignorons la symétrie du niveau biexcitonique de départ et, par suite, quelles transitions vers les différents niveaux excitoniques sont permises ou défendues. Nous pouvons néanmoins remarquer que les deux raies ν_B observées sont séparées par environ 50 cm^{-1}, ce qui correspond à la différence d'énergie entre les niveaux excitoniques de symétrie Γ_5 et Γ_2[66]. On peut donc admettre que la molécule excitonique se recombine en émettant un photon et en libérant un orthoexciton ou un para-exciton*[85].

Supposons que les biexcitons correspondent au couplage de deux excitons de symétrie Γ_5, la raie d'émission de plus faible énergie peut être attribuée à une transition du niveau d'énergie biexcitonique correspondant vers le niveau d'énergie excitonique de symétrie Γ_5. L'énergie de liaison E_B sera donnée, dans ce cas, en négligeant les énergies cinétiques, par l'équation suivante :

$$2\,(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - E_B = E_g - E_x^{\Gamma_5} + h\nu_B$$

$$E_B = E_g - E_x^{\Gamma_5} - h\nu_B$$

---

* Nikitine a également suggéré que cette structure fine pourrait correspondre aux niveaux de rotation de la molécule excitonique qui sont séparés de 50 cm^{-1}.

où $h\nu_B$ est l'énergie du photon émis,

$E_x^{\Gamma_5}$ représente l'énergie de liaison de l'exciton de symétrie Γ_5,

$E_g - E_x^{\Gamma_5}$ est l'énergie fondamentale de l'exciton de symétrie Γ_5.

La différence d'énergie entre la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série fine (25865 cm^{-1}) et la raie biexcitonique de plus faible énergie (25510 cm^{-1}) est alors égale à l'énergie E_B de liaison du biexciton, soit 355 cm^{-1} (44 meV). Ce résultat est en bon accord avec les résultats théoriques de Wehner et Nikitine.

La raie de plus grande énergie (25560 cm^{-1}) correspond à la recombinaison du même biexciton, mais vers un niveau excitonique de symétrie Γ_2. Le bilan d'énergie de cette recombinaison est le suivant :

$$2\,(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - E_B = E_g - E_x^{\Gamma_2} + h\nu$$

$$\text{d'où} \quad E_g - E_x^{\Gamma_5} - h\nu = E_B - \left[(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - (E_g - E_x^{\Gamma_2})\right]$$

Or, nous avons vu que la différence d'énergie des ortho et des paraexcitons est d'environ 50 cm^{-1}. La raie biexcitonique correspondante doit donc se trouver à 355 - 50 = 305 cm^{-1} de la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série fine. Ce résultat est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (305 cm^{-1}).

A la température de l'azote liquide, nous n'avons observé expérimentalement qu'une raie biexcitonique. A cette température, la différence d'énergie entre le sommet de la raie (25655 cm^{-1}) et la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série fine (26008 cm^{-1}) est de 353 cm^{-1}. Or, à cette température, la différence d'énergie entre les maximums de la raie d'absorption excitonique et de la raie biexcitonique ne correspond pas à la valeur de l'énergie de liaison E_B. En effet, si l'on admet que la

raie biexcitonique est de forme maxwellienne, son maximum doit se trouver vers les plus faibles énergies à $\frac{1}{2} kT_B$ de l'énergie $E_g - E_x - E_B$. Or, à la température de l'azote liquide, la valeur de $\frac{1}{2} kT_B$ est égale à 27 cm^{-1}. Si l'on suppose que la raie observée correspond à une recombinaison vers un niveau excitonique de symétrie Γ_5, la différence d'énergie entre son maximum et celui de la raie d'absorption excitonique devrait être de $355 + 27 = 382$ cm^{-1}, et de $355 - 50 + 27 = 332$ cm^{-1} si la raie correspond à une recombinaison vers le niveau excitonique de symétrie Γ_2.
Etant donné que la valeur expérimentale obtenue de 353 cm^{-1} constitue une moyenne des deux valeurs précédentes, on peut supposer que la raie biexcitonique observée à la température de l'azote liquide est constituée par les deux raies non résolues.

B. Cinétique de formation des biexcitons

Outre le bon accord entre l'énergie de liaison de la molécule excitonique calculée par Wehner et celle déduite de nos spectres, nous avons également pu expliquer la variation de l'intensité de la raie ν_B en fonction de l'intensité d'excitation par la théorie cinétique du biexciton de Knox et Nikitine[46]

Il résulte de cette théorie que l'intensité I_B de la lumière émise lors de la décomposition des biexcitons doit varier en fonction de l'intensité d'excitation I suivant la loi :

$$I_B \propto \left[\sqrt{\frac{I}{I_o} + 1} - 1 \right]^2 \qquad \text{(chapitre I, § II)}$$

Nous constatons que l'intensité d'émission du biexciton I_B doit varier comme le carré de l'excitation I pour de faibles excitations ($I \ll I_o$) et varier linéairement avec l'excitation pour de fortes intensités d'excitation ($I \gg I_o$).

Cette variation de l'intensité d'émission du biexciton en fonction de l'intensité d'excitation peut se comprendre en terme de probabilité de collision de deux excitons avec formation d'une molécule excitonique. Aux faibles intensités d'excitation, cette probabilité est proportionnelle au carré de la densité d'excitons, donc au carré de l'intensité d'excitation. Aux fortes excitations, le temps nécessaire pour la formation d'une molécule excitonique devient court, par rapport au temps de vie de l'exciton; un équilibre s'établit et le temps de formation des molécules excitoniques est proportionnel à l'intensité d'excitation.

Expérimentalement, ces résultats sont bien vérifiés à la température de l'azote liquide. La variation de l'intensité I_B de ν_B en fonction de l'intensité d'excitation vérifie la loi donnée par Knox et Nikitine[46]. La courbe obéissant à cette loi et passant au plus près de nos points expérimentaux a été déterminée par la méthode des moindres carrés et est représentée en traits discontinus sur la figure 21. Elle passe très près de nos points expérimentaux. Nous avons pu déduire de ces calculs l'ordre de grandeur de la constante I_o à la température de l'azote liquide $I_o = 3,5 \pm 1,7.10^{20}$ photons/mm^{2}s . Cette valeur est de deux ordres de grandeur inférieure à la constante théorique I_o calculée par Knox et Nikitine. Cependant, l'évaluation théorique de I_o a été obtenue par ajustement plausible de paramètres, ce qui est toujours assez aléatoire.

A la température de l'hélium liquide, nous avons également pu montrer que l'intensité I_B de ν_B vérifie la loi de variation en fonction de l'intensité d'excitation donnée par Knox et Nikitine[46], du moins aux grandes intensités d'excitation (figure 23 : courbe en trait discontinu). Il a cependant fallu tenir compte, à cette température, du recouvrement de l'émission biexcitonique par la raie d'émission ν_2 due à la recombinaison d'excitons captés à des centres ainsi qu'à la recombinaison d'excitons avec

émission simultanée de phonons. Nous avons donc dû ajouter à la loi de variation de Knox et Nikitine un terme représentant la contribution de l'émission de recombinaison directe des excitons piégés. Ce terme est proportionnel à la densité des excitons optiques variant linéairement avec l'intensité d'excitation I. Il a également fallu ajouter un terme représentant la contribution de l'émission de recombinaison indirecte des excitons. Ce terme est proportionnel à la densité des excitons thermiques, donc au facteur $\sqrt{\frac{I}{I_o}} + 1 - 1$. Ces deux termes ne sont importants qu'aux faibles niveaux d'excitation, comme on peut le remarquer sur la figure 23 (courbe en traits mixtes).

La mesure effectuée sur ν_B doit donc faire apparaître une variation du type :

$$I_B = C_1 \left(\sqrt{\frac{I}{I_o}} + 1 - 1 \right)^2 + C_2 \left(\sqrt{\frac{I}{I_o}} + 1 - 1 \right) + C_3 I$$

où les coefficients C_1, C_2, C_3 représentent la proportion dans laquelle chaque mode de recombinaison intervient dans la mesure. La courbe calculée dans ce cas est représentée sur la figure 23 en traits mixtes. Nous avons obtenu, à la température de l'hélium liquide, une constante I_o inférieure d'un facteur 2 à 3 à celle trouvée à la température de l'azote liquide.

La variation de l'intensité d'émission de la raie de recombinaison de l'exciton libre ν_o reste, quelle que soit l'intensité de l'excitation, proportionnelle à cette intensité. Cette différence de comportement entre biexcitons et excitons provient de ce que les biexcitons sont formés essentiellement à partir d'excitons thermiques qui n'interviennent pas dans le processus radiatif de recombinaison excitonique.

La théorie de Knox et Nikitine explique donc bien les phénomènes que nous avons observés. Il faut cependant remarquer que Benoit à la Guillaume et alii[35] ont

observé, dans le germanium, une dépendance des raies de recombinaison de l'exciton et du biexciton, en fonction de l'intensité d'excitation, analogue à celle que nous avons obtenue dans l'étude du CuCl. Or, dans ce cas, tous les excitons participent au processus de recombinaison qui est indirect avec émission simultanée de phonons. Il n'y a plus de raison de distinguer les excitons optiques des thermiques. Benoit à la Guillaume a présenté une cinétique plus simple dans laquelle il a fait intervenir les collisions exciton-biexciton pour expliquer ses résultats expérimentaux.

C. Etude de la forme de la raie biexcitonique *

L'étude de la forme de la raie ν_{B_1}, de plus grande énergie, nous donne un argument supplémentaire qui nous permet d'attribuer cette raie d'émission à la décomposition d'une molécule excitonique.

a) Température de l'hélium liquide

En tenant compte des collisions élastiques entre biexcitons et entre excitons et biexcitons, Hanamura et Shionoya[38-39] (voir chapitre I, § II) ont obtenu l'expression suivante de l'intensité de la raie de recombinaison biexcitonique :

$$I(h\nu) \alpha \int_0^{+\infty} \frac{\Gamma}{\left[(E_o - h\nu) - \varepsilon\right]^2 + \Gamma^2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon$$

où $E_o = E_g - E_x^{\Gamma_5} - \left[E_B - \Delta E_x\right]$

avec $\Delta E_x = \left[E_g - E_x^{\Gamma_5}\right] - \left[E_g - E_x^{\Gamma_2}\right] = 6{,}2$ meV.

L'expression analytique de cette intégrale, telle qu'elle est donnée dans la publication précédemment citée, comporte plusieurs erreurs et a été recalculée .

---

* Ce travail a été l'objet d'une collaboration avec Monsieur Ostertag et le Dr. Cho.

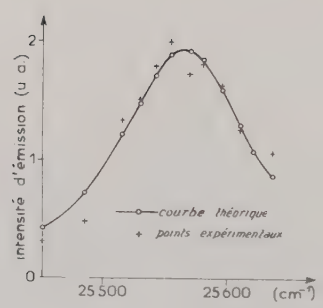

Figure 25

Formes expérimentale et théorique
de la raie biexcitonique ν_{B_1} (25560 cm^{-1})
à la température de l'hélium liquide

L'expression corrigée obtenue est la suivante :

$$I(h\nu) \alpha \sqrt[4]{x^2+\Gamma^2}\ e^{-X/k_BT} \left[\sin\left(\frac{\theta}{2} - \frac{\Gamma}{k_BT}\right) \text{Im erfc} \sqrt{\frac{Z}{k_BT}} + \cos\left(\frac{\theta}{2} - \frac{\Gamma}{k_BT}\right) \text{Re erfc} \sqrt{\frac{Z}{k_BT}}\right]$$

où $X = E_o - h\nu$

$$\text{tg}\ \frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{X^2+\Gamma^2}-X}{\Gamma}$$

$$\text{erfc}\ z = 1 - \text{erf}\ z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^z e^{-t^2}\ dt$$

z étant un nombre complexe.

$$\sqrt{\frac{Z}{k_BT}} = \sqrt{\frac{\sqrt{X^2+\Gamma^2}-X}{2\ k_BT}} + i \sqrt{\frac{\sqrt{X^2+\Gamma^2}+X}{2\ k_BT}}$$

En introduisant cette fonction dans un programme de minimisation par la méthode des moindres carrés, nous avons cherché les valeurs des paramètres T, E_B et Γ qui donnent la meilleure concordance avec la courbe expérimentale. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$T = 16{,}7°K$$
$$E_B = 40 \text{ meV } (323 \text{ cm}^{-1})$$
$$\Gamma = 7{,}2 \text{ meV}$$

La courbe théorique correspondante et la courbe expérimentale sont représentées sur la figure 25. La concordance entre les deux courbes est bonne.

Nous constatons que la température du bain excitonique (17°K) est beaucoup plus élevée que la température globale du cristal (4°K). Un résultat semblable a été obtenu par Goto et Souma[36] pour CuCl et par Shionoya et Hanamura[39] pour CdS.

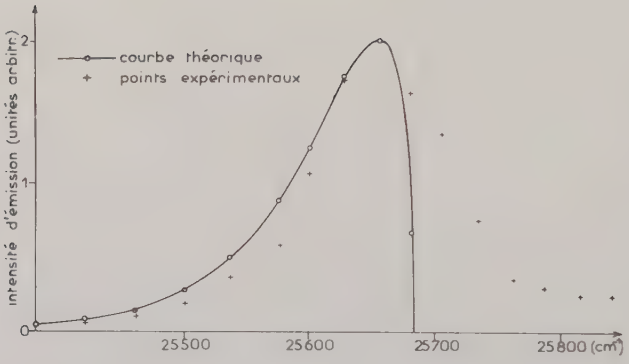

Figure 26

Formes expérimentale et théorique
(forme de Maxwell inversée)
de la raie biexcitonique ν_B (25655 cm^{-1})
à la température de l'azote liquide

En outre, nous trouvons, par l'étude de la forme de la raie ν_{B_1}, une énergie de liaison (40 meV) comparable à celle[1] (44 meV) déduite de la position spectrale de la raie ν_{B_2}. Pour évaluer cette dernière valeur, nous n'avions pas tenu compte de la température. Elle est donc, en réalité, inférieure de $\frac{1}{2} k_B T$, soit 0,7 meV.

b) Température de l'azote liquide

Une tentative d'ajustage des points expérimentaux, au moyen de l'expression précédente, n'a pas donné de résultats satisfaisants. En effet, cette relation n'est autre que le produit de convolution de la courbe de Maxwell (chapitre I, § II) :

$$(E_o - h\nu)^{1/2} \exp\left[-(E_o - h\nu)/k_B T\right]$$

où $E_o = E_g - E_x - E_B$

par une lorentzienne dont l'expression est :

$$\frac{\Gamma}{(h\nu)^2 + \Gamma^2}$$

et dont la largeur à mi-hauteur est égale à 2Γ.
Pour des valeurs finies de ce paramètre, le produit de convolution de ces deux courbes ne peut conduire qu'à un élargissement de la courbe représentant la fonction de Maxwell. Or, cette dernière courbe, tracée pour la meilleure estimation de E_B qu'on ait pu obtenir (E_B = 40 meV-323 cm^{-1}) et pour une température de 77°K, est déjà, vers les faibles énergies, plus large que la courbe expérimentale comme on peut le voir sur la figure 26.
Plusieurs tentatives d'optimisation des paramètres Γ, T et E_B, au moyen d'un ordinateur, ont en effet confirmé ce point. La température calculée avait tendance à descendre au-dessous de 77°K, ce qui avait bien pour effet de diminuer la largeur de la distribution de Maxwell inversée, mais qui est physiquement inacceptable.

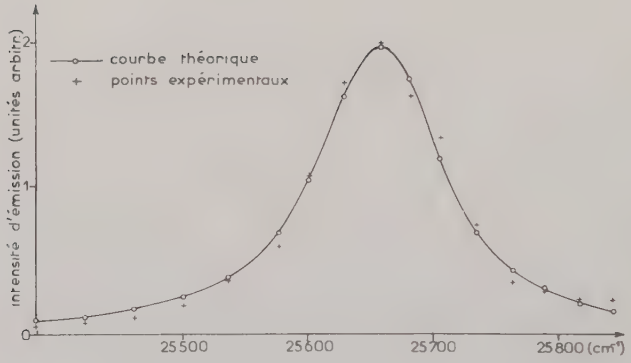

Figure 27

Formes expérimentale et théorique
de la raie biexcitonique ν_B (25655 cm^{-1})
à la température de l'azote liquide

Il nous a paru intéressant d'approcher notre courbe expérimentale par une expression théorique suggérée par Cho[37] et qui tient compte du fait que les probabilités de transition dipolaire électrique ne sont pas indépendantes de $\underset{\sim}{k}$, ce qu'on avait au contraire supposé précédemment. La distribution de Maxwell inversée doit alors être remplacée par :

$$I(h\nu) \alpha \int_0^{E_0} \frac{1}{(1+\frac{\varepsilon}{E_B^C})^4} \varepsilon^{1/2} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} \frac{\Gamma}{[\varepsilon-(E_0-h\nu)]^2+\Gamma^2} d\varepsilon$$

où E_B^C est l'énergie cinétique d'une molécule excitonique et est donnée par :

$$E_B^C = \frac{\hbar^2}{4M} (\frac{2}{a})^2$$

La grandeur a, définie comme la distance entre les deux trous du biexciton, est estimée à 10,5 Å d'après Hanamura[45], ce qui fournit une valeur de 5,2 meV pour E_B^C. En fixant la température à 77°K et en laissant le programme de minimisation déterminer les valeurs optimales de E_B (40,5 meV - 327 cm^{-1}) et Γ (6,5 meV), on obtient la courbe représentée sur la figure 27. La concordance avec la courbe expérimentale est cette fois bien meilleure.

Un essai de minimisation sur les trois paramètres à la fois a été infructueux. Cependant, nous avons montré précédemment que la raie biexcitonique, à la température de l'azote liquide, était probablement constituée par deux raies non résolues. Dans cette hypothèse, on peut s'attendre à ce que l'expression précédente ne puisse alors rendre compte totalement de la forme de la raie.

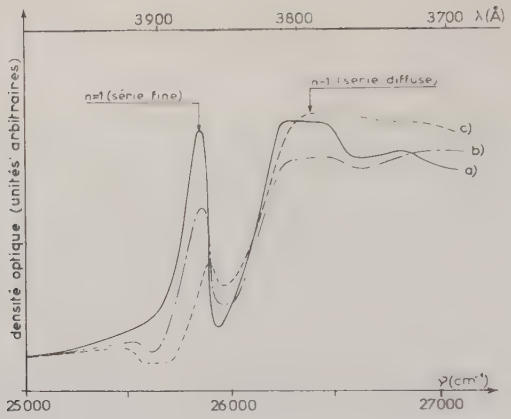

Figure 28

Spectre d'absorption d'échantillons minces de CuCl.

a) sans lumière ultraviolette
b) avec " " $0,3.10^{22}$ photons/mm^2.s
c) avec " " $0,3.10^{23}$ " "

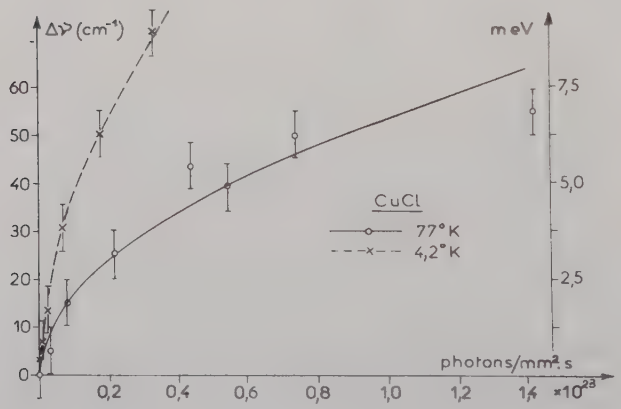

Figure 29

Déplacement (en cm^{-1} et meV) de la raie d'absorption n=1 de CuCl en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette

∘ et x points expérimentaux à 77°K et 4,2°K
— et -- variation en racine carrée en fonction

IV. ETUDE DE L'ABSORPTION EXCITONIQUE DE CuCl EXCITE PAR DE GRANDES DENSITES DE PHOTONS[86-89]

Un autre fait intéressant, observé au cours de cette étude, est la disparition du minimum dû à la réabsorption de la raie d'émission ν_o à haute intensité d'excitation. Plusieurs hypothèses avaient précédemment été émises[85], mais aucune n'était vraiment concluante. Afin d'expliquer ce phénomène, particulièrement net à la température de l'azote liquide (figure 20), nous avons entrepris l'étude de l'absorption d'échantillons minces de CuCl (0,4 à 1 µ) sous l'effet d'une forte intensité d'excitation ultraviolette.

1° Etude qualitative du spectre d'absorption excitonique

A l'aide du montage de spectroscopie ultra-rapide, que nous avons décrit précédemment (chapitre II, § II), nous avons pu étudier photographiquement le spectre d'absorption excitonique d'échantillons de CuCl lorsque ces échantillons sont excités par une intense lumière ultraviolette.

La figure 28 représente, à la température de l'hélium liquide, les spectres d'absorption excitonique d'un échantillon de CuCl de 0,5 µ d'épaisseur observés grâce à la luminescence d'un colorant, lorsque l'échantillon est simultanément excité par différentes intensités du laser ultraviolet. Quand l'intensité de la lumière ultraviolette augmente, on observe une modification du spectre d'absorption excitonique. Les raies d'absorption excitonique se déplacent vers les grandes énergies et leur intensité décroît.

Nous avons également étudié le déplacement de la raie d'absorption n = 1 de la série fine en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette, aux températures de l'azote et de l'hélium liquides. Les points expérimentaux obtenus à ces deux températures sont représentés sur la figure 29; les courbes continues représentent, à

ces températures, un déplacement théorique de la raie d'absorption excitonique proportionnel à la racine carrée de l'intensité d'excitation ultraviolette. Une telle variation coïncide raisonnablement bien avec nos points expérimentaux.
A la température de l'azote liquide, le déplacement maximum observé est d'environ 50 cm^{-1} (6,2 meV) pour un flux de photons ultraviolet de 10^{23} photons/mm^2.s. A cette intensité d'excitation, un effet de saturation du déplacement semble apparaître qui n'est pas représenté par la courbe théorique. Remarquons, en outre, qu'il est impossible de dépasser cette valeur de flux sans endommager définitivement l'échantillon étudié.
A la température de l'hélium liquide, la raie d'absorption n = 1 de la série fine se déplace vers les grandes énergies beaucoup plus rapidement qu'à la température de l'azote liquide lorsque l'intensité d'excitation ultraviolette augmente. Le déplacement maximum observé est d'environ 65 cm^{-1} (8 meV). Nous n'avons pas pu utiliser, à cette température, le flux maximum d'excitation car le spectre se modifie profondément, les raies d'absorption s'estompent complètement et leur étude devient impossible.

Le comportement d'autres raies d'absorption a aussi été étudié. Nous avons mesuré le déplacement de la raie d'absorption n = 1 de la série diffuse. Dans ce cas, la raie d'absorption étant assez large, la mesure du déplacement est imprécise. Cependant, nous avons pu montrer que cette raie se déplace également vers les grandes énergies quand l'intensité d'excitation augmente. Mais, nous n'avons pas pu mesurer le déplacement aux plus grandes intensités d'excitation, la raie disparaissant rapidement. Pour des raisons identiques, nous n'avons pas pu étudier le déplacement de raies d'absorption excitonique d'ordre supérieur.

Nous avons étudié de nombreux échantillons et nous avons toujours obtenu le même comportement qualitatif.

Le déplacement de la raie excitonique, aux faibles intensités d'excitation, est plus ou moins rapide selon l'échantillon étudié, mais il reste toujours proportionnel à la racine carrée de l'intensité d'excitation. La valeur maximum obtenue varie également d'un échantillon à l'autre; seul l'ordre de grandeur est conservé.

Remarquons que lorsqu'on excite le cristal avec de fortes densités de photons ultraviolets, aux températures de l'azote et de l'hélium liquides, aucun déplacement appréciable du spectre de luminescence n'a été observé. Il est certes difficile d'affirmer que la raie ν_B (raie de recombinaison du biexciton) qui est une raie large ainsi que la raie ν_o (raie de recombinaison de l'exciton libre) ne se déplacent pas du tout; mais, s'il y a déplacement, il reste inférieur à la précision de la mesure de la position de ces raies, soit 10 cm^{-1}. Par contre, à la température de l'hélium liquide, il est possible de montrer, avec grande précision ($\pm$ 1 cm^{-1}), que la raie ν_2, raie fine, ne se déplace pas. Cette raie permet un contrôle très précis de la température globale du cristal au moment de l'excitation ultraviolette. On peut donc affirmer que le déplacement des raies d'absorption excitonique, que nous avons observé, ne peut être imputé à un simple échauffement du cristal.

2° Etude quantitative du spectre d'absorption excitonique

Nous avons complété l'étude qualitative précédente par une étude quantitative du spectre d'absorption de lames minces de CuCl, longueur d'onde par longueur d'onde, à différentes intensités d'excitation.

Ces mesures nous ont permis d'obtenir la forme exacte des raies, leur intensité relative dans le spectre, et de comparer, de manière quantitative, deux spectres obtenus à des intensités d'excitation différentes. Enfin, nous avons pu étudier la variation dans le temps de l'absorption, pendant l'excitation mais également après l'excitation.

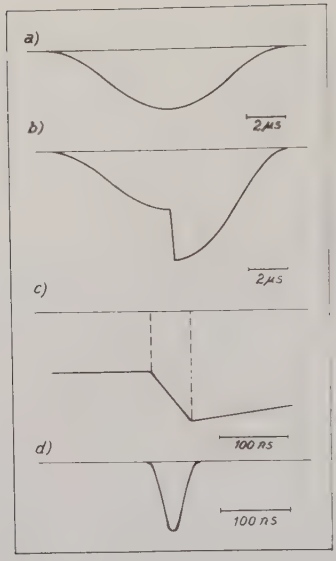

Figure 30

a) Transmission du flash à travers l'échantillon en l'absence d'excitation laser (base de temps : 2 µs/cm) ;
b) Transmission du flash à travers l'échantillon en présence de l'excitation laser (base de temps : 2 µs/cm) ;
c) Transmission du flash à travers l'échantillon en présence de l'excitation laser (base de temps : 100 ns/cm ;
d) Forme de l'impulsion lumineuse d'excitation (base de temps : 100 ns/cm).

Nous avons tout d'abord mesuré, longueur d'onde après longueur d'onde, l'intensité du flash transmise par l'échantillon sans excitation ultraviolette, puis l'intensité du même flash transmise par une lame de quartz vierge, identique au support de l'échantillon. Le rapport de ces deux intensités constitue le facteur de transmission de l'échantillon.

Puis, nous avons mesuré le facteur de transmission de l'échantillon lorsque ce dernier est simultanément excité par de la lumière ultraviolette laser. Nous avons alors constaté que la transmission de l'échantillon était modifiée pendant toute la durée de l'impulsion laser et qu'elle ne retrouvait sa valeur initiale que plusieur centaines de nanosecondes après cessation de l'excitation.

Un exemple des photographies obtenues à l'oscilloscope est représenté sur la figure 30. Sur cette figure, nous avons représenté en (a) la transmission du flash à travers l'échantillon en l'absence d'excitation laser (base de temps 2 µs/cm). En (b), nous voyons que la transmission est modifiée lors de l'excitation laser : la partie gauche représente la transmission du flash avant l'impulsion laser; la partie droite représente la transmission après l'extinction de la source d'excitation laser. Nous constatons que la modification de la transmission persiste longtemps après le tir laser. En (c), nous avons représenté, avec une échelle de temps de 100 ns/cm, le détail de la variation de la transmission pendant l'impulsion laser qui est elle-même représentée en (d). On constate que la variation de la transmission ne suit pas l'intensité instantanée de l'impulsion laser, mais l'énergie totale envoyée sur l'échantillon à un instant donné.

Cet exemple correspond à une simple augmentation de la transmission du flash lorsque le cristal est simultanément éclairé par la lumière ultraviolette laser. D'autres figures, plus compliquées, ont été

obtenues. Comme on peut le voir, par exemple, sur la figure 31, obtenue à 26000 cm^{-1} (3846 Å); alors que l'énergie globale d'excitation envoyée sur l'échantillon augmente pendanttoute la durée de l'impulsion laser, la transmission diminue d'abord pour augmenter ensuite jusqu'à une valeur supérieure à la valeur initiale. Cette évolution de la transmission pendant l'impulsion laser est parfaitement compatible avec les spectres observés.

Nous avons calculé le facteur de transmission de l'échantillon à la fin de l'excitation ultraviolette, la figure 32 représente les spectres ainsi obtenus à la température de 52°K. La courbe (a) représente le spectre d'absorption "classique" (sans excitation ultraviolette) de notre échantillon, dans la région des deux premières raies excitoniques. Les autres courbes représentent ce spectre à différentes intensités d'excitation.
Ces spectres montrent que la transmission, à la longueur d'onde donnée en exemple précédemment, diminue pour augmenter ensuite, lorsque l'intensité d'excitation augmente. On doit donc s'attendre à observer,à haute intensité d'excitation, une diminution de la transmission suivie d'une augmentation pendant la durée de l'impulsion laser. C'est effectivement ce que nous avons obtenu (figure 31).

Nous constatons que les raies d'absorption excitonique se déplacent vers les grandes énergies lorsque l'intensité d'excitation augmente, et que l'intensité des raies diminue comme nous l'avions déjà observé par l'étude qualitative. En outre, un phénomène nouveau est mis en évidence au voisinage des deux premières raies d'absorption excitonique mesurées.
En l'absence d'excitation laser, le maximum de la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série fine est à 25940 cm^{-1} (3855 Å). Puis ce maximum se déplace vers les grandes énergies lorsque l'intensité d'excitation

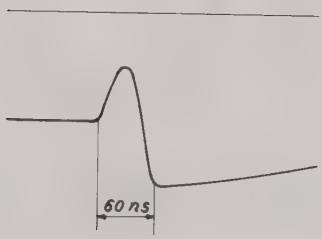

Figure 31

Autre exemple de transmission du flash en présence de l'excitation laser (base de temps : 100 ns/cm).

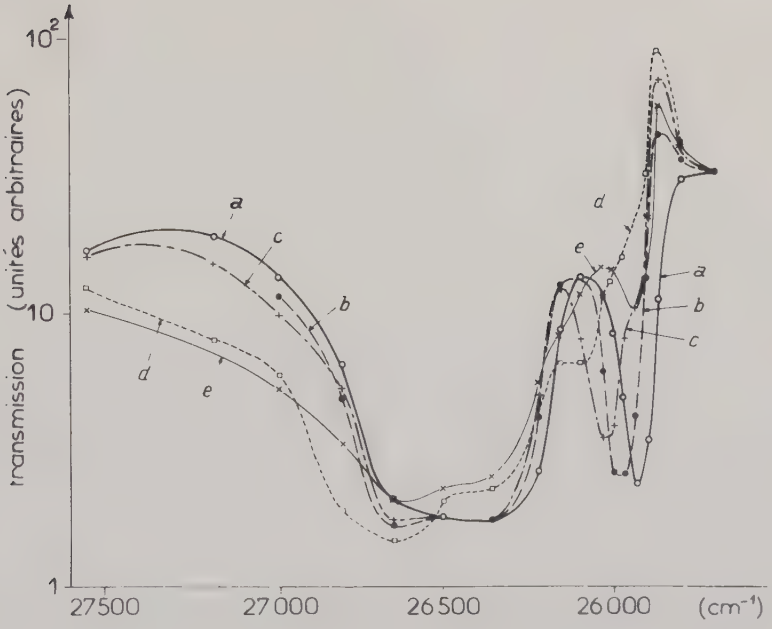

Figure 32

Transmission d'un échantillon mince de CuCl

a) sans lumière ultraviolette,

b) avec lumière ultraviolette : $4{,}6 \cdot 10^{21}$ photons/mm^2.s.

c) " " " " : $1{,}3 \cdot 10^{22}$ " " "

d) " " " " : $5{,}5 \cdot 10^{22}$ " " "

e) " " " " : 10^{23} photons/mm^2.s.

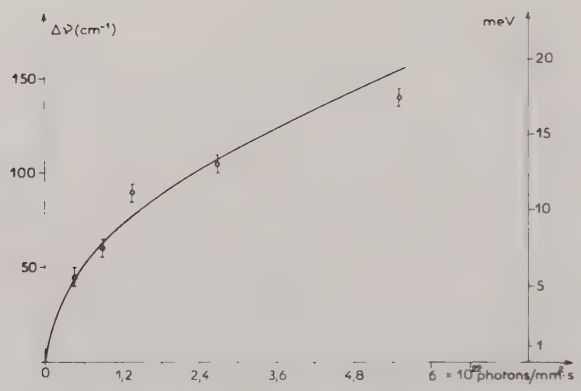

Figure 33

Déplacement (en cm^{-1} et meV) de la raie d'absorption n=1 de CuCl en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette (mesure quantitative).

° points expérimentaux

– variation en racine carrée en fonction de l'intensité d'excitation.

augmente : 26035 cm^{-1} pour $1,3.10^{22}$ photons/mm^2.s, 26080 cm^{-1} pour $5,5.10^{22}$ photons/mm^2.s, soit un déplacement maximal de 140 cm^{-1}.

Nous avons reporté ce déplacement du maximum de la raie d'absorption n = 1 de la série fine en fonction de l'intensité d'excitation sur la figure 33. La courbe continue représente, comme dans le cas de l'étude qualitative, un déplacement théorique de la raie d'absorption excitonique proportionnel à la racine carrée de l'intensité d'excitation. Cette courbe coïncide raisonnablement bien avec nos points expérimentaux.

La raie n = 1 de la série fine diminue d'intensité lorsque l'intensité d'excitation augmente. On peut constater qu'il ne s'agit pas d'un élargissement de la raie avec diminution de son amplitude, mais d'une diminution globale de la raie. Cette raie a pratiquement disparu pour une excitation de 10^{23} photons/mm^2.s.

La raie d'absorption excitonique n = 1 de la série diffuse se déplace également vers les grandes énergies quand l'intensité d'excitation augmente. Par suite de sa largeur, l'évaluation de son déplacement est plus difficile. On peut constater toutefois que l'intensité de cette raie varie peu.

Un phénomène nouveau apparaît au voisinage de la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série fine. Quand l'intensité d'excitation laser augmente, alors que la raie d'absorption excitonique diminue d'intensité, apparaissent, vers les plus faibles énergies, un maximum et un minimum d'absorption, le minimum d'absorption apparaissant déjà à de faibles intensités d'excitation. Le phénomène est particulièrement net pour une intensité d'excitation de 10^{23} photons/mm^2.s, le maximum d'absorption est à 25940 cm^{-1} - 3855 Å (position de la raie n = 1 de la série fine lorsque l'excitation ultraviolette est nulle) et le minimum d'absorption est situé à 25870 cm^{-1} - 3865 Å.

Nous avons également étudié la transmission de nos échantillons dans la région spectrale d'énergie inférieure à celle de l'absorption excitonique. Aucune absorption induite n'a été observée. Le fond continu d'absorption, situé vers les plus grandes énergies, n'est pas non plus modifié de façon appréciable.

3° Tentative d'interprétation des résultats obtenus

L'ensemble de ces résultats n'a pas encore été expliqué de façon satisfaisante. Des explications partielles ont cependant été apportées. Nous allons les examiner maintenant.

L'excitation du cristal, par un faisceau intense de lumière ultraviolette, crée un très grand nombre d'électrons libres dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence. Les électrons se thermalisent et retombent rapidement vers le bas de la bande de conduction, de même les trous se thermalisent vers le haut de la bande de valence. On suppose que ces porteurs libres ne se recombinent pas immédiatement en formant des excitons, tous les états d'énergie situés au bas de la bande de conduction et au sommet de la bande de valence se trouvent alors occupés. Si l'on veut créér, dans cette situation de non-équilibre, un exciton par absorption d'un photon, sa fonction d'onde sera une combinaison linéaire des fonctions de Bloch des électrons de la bande de conduction situés dans les états non occupés (principe de Pauli), alors que la fonction d'onde d'un exciton en général est une combinaison linéaire de tous les états de la bande de conduction. A l'aide d'un calcul variationnel, Haken, Nikitine et Comte[13,86] ont montré que l'énergie de liaison de l'exciton 1S diminue proportionnellement au nombre N d'électrons :

$$\Delta E_x = 32\pi\, a_o^3\, E_x\, N$$

Comte a retrouvé ce résultat à l'aide d'une théorie plus élaborée, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre.

Le déplacement, vers les grandes énergies, de la raie d'absorption n = 1 de la série fine en fonction de l'intensité d'excitation peut alors être expliqué. En effet, la variation du nombre N d'électrons lors de l'excitation est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dN}{dt} = AI - \delta N^2$$

où AI est le taux de création des porteurs libres par la lumière excitatrice,

δN^2 est le taux de recombinaison de ces porteurs libres.

Dans nos conditions expérimentales, l'état stationnaire est rapidement atteint. La densité N de porteurs est donc égale à :

$$N = \left[\left(\frac{A}{\delta}\right) . I \right]^{1/2}$$

Les valeurs des grandeurs A et I sont connues, celle de δ a été évaluée par Haken.

$$A = 10^5 \text{ cm}^{-1}$$
$$I = 10^{23} \text{ photons/mm}^2.\text{s}$$
$$\delta = 3.10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$$

On en déduit une densité d'électrons libres de $N = 1{,}7.10^{18}/\text{cm}^3$. Si l'on introduit cette valeur dans l'expression théorique de la variation de l'énergie de liaison de l'exciton obtenue précédemment, sachant que $E_x \simeq 1500 \text{ cm}^{-1}$ et $a_o \simeq 7$ Å dans CuCl, on obtient une valeur du déplacement vers les grandes énergies de la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série fine de 86 cm^{-1} (10,6 meV). Ce résultat est en bon accord avec les déplacements expérimentaux observés.

En outre, nous constatons que le déplacement de la raie d'absorption est une fonction linéaire de la concentration N d'électrons. Il varie donc comme la racine carrée de l'intensité d'excitation I. Les courbes tracées sur les figures 29 et 33 représentent une telle variation. Elles sont en bon accord avec les points expérimentaux.

Le spectre d'absorption observé semble donc correspondre à la création d'excitons dans une situation de non-équilibre où les bandes de valence et de conduction sont partiellement remplies. Ces excitons ne sont pas formés de tous les états électroniques. Au contraire, lorsque les excitons se recombinent, étant donné les règles de sélection $\Delta \underset{\sim}{K} = 0$ et $\underset{\sim}{K} = 0$, seuls les excitons "optiques" participent au processus. Ces excitons sont formés de tous les états électroniques, de sorte que leur énergie de liaison est inchangée. La raie d'émission excitonique ne se déplace pas, comme nous l'avons observé expérimentalement.

Remarquons que toutes ces considérations sont encore valables lorsque les électrons et les trous forment rapidement des excitons. Seule la constante intervenant dans l'évaluation du déplacement est différente.

Hanamura[10] et Keldysh-Kozlov[9] ont évalué l'énergie nécessaire pour créer un exciton supplémentaire dans un état condensé d'excitons (chapitre I, § I) :

$$E_{1S} = E_g - E_x \left[1 - \frac{26}{3} \pi a_o^3 N_x\right]$$

Le niveau fondamental de l'exciton créé dans de telles conditions est déplacé vers les grandes énergies. L'ordre de grandeur de ce déplacement est comparable au déplacement expérimental, si toutes les paires électron-trou forment des excitons. Le déplacement varie également comme la racine carrée de l'intensité d'excitation.

Cependant, ces théories font intervenir le même niveau d'énergie lors de la création et de la recombinaison

d'un exciton. La raie d'émission doit donc être déplacée vers les grandes énergies, comme la raie d'absorption, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

On est donc tenté de conclure que les résultats expérimentaux sont en contradiction avec l'existence d'une condensation de Bose.

La plupart des phénomènes observés, lors de l'étude qualitative, ont pu être expliqués. Cependant, les nouveaux résultats obtenus, lors de l'étude quantitative, ne sont pas encore compris de façon satisfaisante.

La diminution d'intensité de la raie n = 1 de la série fine, au fur et à mesure de son déplacement, la réapparition d'un maximum d'absorption non déplacé, précédé d'un minimum (anomalie ressemblant à un effet Fano) peuvent être dues à la diminution de la durée de vie des excitons aux fortes excitations, donc à la disparition du phénomène lié à l'existence de grandes concentrations, comme l'ont suggéré Haken et Nikitine[51,90].

Le résultat le plus intrigant est cependant le lent retour du système à l'équilibre, qui ressemble beaucoup à un retour vers une température globale d'équilibre. La plupart des résultats obtenus ne peuvent pourtant pas être expliqués par de simples effets thermiques.

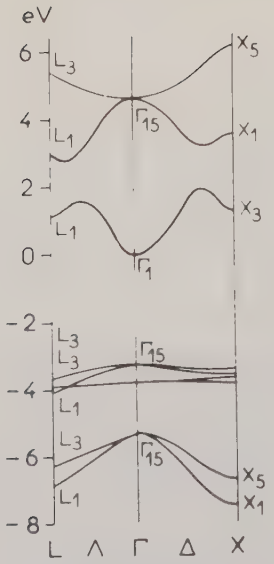

Figure 34

Structure de bande de CuBr (d'après Song) dans les directions de hautes symétries Λ et Δ

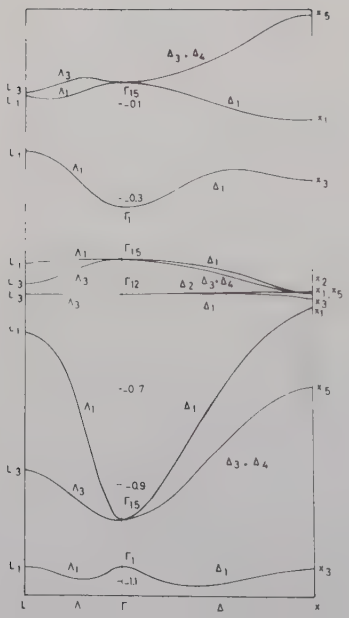

Figure 35

Structure de bande de CuBr (d'après Khan) dans les directions de hautes symétries Λ et Δ

CHAPITRE IV

ETUDE DU BROMURE DE CUIVRE

I. INTRODUCTION

1° Données cristallographiques

Les propriétés cristallographiques du bromure de cuivre sont en tout point identiques à celles du chlorure de cuivre; c'est un composé I-VII isolant, cristallisant dans le système cubique et dont le réseau est du type blende, sans centre d'inversion. A température ordinaire, le paramètre de la maille élémentaire est le suivant[65] :

$$a_o = 5,6905 \text{ Å}$$

2° Données sur la structure de bande

La structure de bande du CuBr a été calculée tout d'abord par Song[55] à partir de considérations sur les halogénures cuivreux et par comparaison avec CuCl. Il en a déduit certains aspects du schéma de bandes (figure 34).

Plus récemment, Khan[91] a calculé en détail la structure de bande de CuBr (figure 35) en employant la méthode des liaisons fortes (L.C.A.O.) pour les bandes de valence et la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W.) pour les bandes de conduction.

Comme dans le cas de CuCl, la bande de valence la plus élevée est de symétrie Γ_5 (Γ_{15} dans les notations de Song et de Khan) triplement dégénérée au centre de la zone de Brillouin où elle présente un maximum. La bande

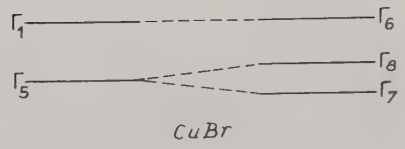

Figure 36

Symétrie des bandes de valence et de conduction de CuBr
(effet du couplage spin-orbite)

de conduction la plus basse est de symétrie Γ_1 (non dégénérée) au centre de la zone de Brillouin.

Par l'effet du couplage spin-orbite, la bande de conduction de symétrie Γ_1 prend la symétrie Γ_6 et il y a levée de dégénérescence pour la bande de valence de symétrie Γ_5. Elle se décompose en deux bandes, l'une de symétrie Γ_7 non dégénérée, l'autre de symétrie Γ_8 doublement dégénérée. Mais, contrairement à ce que l'on obtient avec le CuCl, c'est la bande de valence de symétrie Γ_7 qui est la plus profonde (figure 36). La séparation spin-orbite entre les deux bandes est de 0,15 eV[55].

3° Données sur l'absorption et la symétrie des états excitoniques

Comme nous l'avons montré précédemment dans le cas de CuCl, la symétrie des excitons S ($\Gamma_e = \Gamma_1$) est donnée par :

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$ pour les excitons formés d'un électron de symétrie Γ_6 et d'un trou de symétrie Γ_8.

Pour les excitons formés d'un électron de symétrie Γ_6 et d'un trou de symétrie Γ_7, la symétrie des excitons S est donnée par :

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_2 + \Gamma_5$$

La transition de l'état fondamental du cristal vers le niveau excitonique est permise si la symétrie de l'opérateur du moment dipolaire est contenue dans la symétrie de l'exciton. La symétrie Γ_5 étant associée à l'opérateur du moment dipolaire, les transitions vers les niveaux excitoniques de symétrie Γ_5 sont permises.

Aux transitions bande à bande $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ et $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ correspondent donc respectivement deux séries de raies d'absorption excitoniques, appelées série de raies diffuses et série de raies fines étudiées en détail par

Nikitine et Ringeissen[92-94]. Mais, contrairement à ce qui a été observé avec CuCl, toutes les raies de la série diffuse se trouvent à des énergies inférieures à celle de la raie n = 1 de la série fine.

Ringeissen[94], par des études d'absorption d'échantillons minces, a mis en évidence, dans le cas de la série diffuse, une raie très intense correspondant à la transition de l'état fondamental Γ_1 vers le niveau excitonique de symétrie Γ_5 et deux raies d'intensité beaucoup plus faible. Par la suite, Certier et alii[64,95], par l'étude de la réflexion en champ magnétique intense d'échantillons épais de CuBr, ont pu établir, de manière certaine, que ces raies d'absorption excitonique de faible intensité correspondent à des transitions entre l'état fondamental de symétrie Γ_1 et des niveaux excitoniques de symétrie Γ_4 et Γ_3. La différence d'énergie entre les niveaux Γ_5 et Γ_4 est de 35 cm^{-1} (4,3 meV) ; elle est de 52 cm^{-1} (6,2 meV) entre les niveaux Γ_4 et Γ_3.

4° Echantillons utilisés

Les cristaux de CuBr que nous avons utilisés ont été fabriqués au laboratoire par des méthodes mises au point par Schwab[65]. Ils se présentent sous forme de blocs polycristallins légèrement jaunâtres, purifiés par fusion de zone.

Après avoir rappelé ces données, nous allons comparer les spectres d'émission excitonique de CuBr obtenus par excitation avec une source conventionnelle à ceux obtenus par excitation avec une source laser.

II. LUMINESCENCE DE CuBr EXCITE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS (SOURCE CONVENTIONNELLE)

Les échantillons de CuBr que nous avons utilisés présentent, aux basses températures, un spectre d'émission de raies fines au voisinage de la région d'absorption fondamentale et de larges bandes d'émission vers les plus faibles énergies.

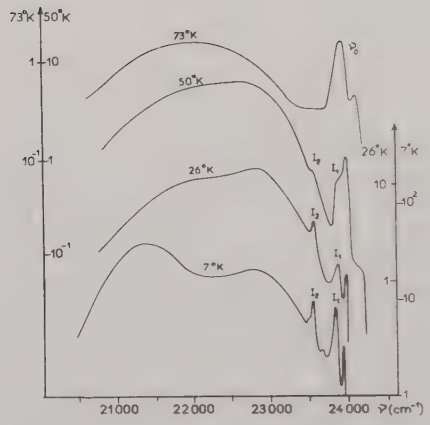

Figure 37

Luminescence de CuBr à 7°K, 26°K, 50°K et 73°K.
Les échelles des ordonnées ont été décalées
pour la clarté de la figure.

1° Description du spectre à différentes températures

La figure 37 représente, en échelles semi-logarithmiques (les échelles des ordonnées ont été décalées pour simplifier la figure), les spectres de luminescence de CuBr à différentes températures.

On observe, vers les grandes énergies, une raie d'émission, située à 23912 cm^{-1} - 4184 Å à 4,2°K, dont l'intensité décroît quand la température augmente pour finalement disparaître autour de 190°K. A basse température et jusqu'à 26°K, la position de cette raie, observée également par Ueta[96-98], coïncide parfaitement avec la raie d'absorption correspondant à la transition interdite du niveau fondamental de symétrie Γ_1 vers le niveau excitonique de symétrie Γ_4 étudiée par Certier et alii[95]. Elle peut être attribuée à la recombinaison radiative de l'exciton de symétrie Γ_4.

Elle peut également correspondre à la recombinaison de l'exciton de symétrie Γ_5 partiellement réabsorbée dans le cristal, cette émission étant cependant très faible aux très basses températures. Le minimum dû à la réabsorption apparaît à partir de 50°K pour devenir parfaitement net à 73°K. La raie d'émission ν_o, située de part et d'autre de ce minimum, peut alors être attribuée sans ambiguïté à la recombinaison d'excitons de symétrie Γ_5.

Vers les plus faibles énergies, nous observons la raie I_1 (située à 23798 cm^{-1} - 4202 Å à 4,2°K) très intense aux très basses températures. Elle diminue rapidement lorsque la température s'élève pour disparaître vers 50°K. Cette raie a été observée avec tous nos échantillons. Lewonczuk[99] l'a également observée en absorption. Elle a été interprétée par Ueta[97] comme une raie d'exciton piégé. On peut également observer, à très basse température uniquement, des raies satellites de I_1 correspondant à l'émission d'un photon avec émission simultanée d'un ou deux phonons optiques longitudinaux (175 cm^{-1})[96].

La raie fine I_2, située à 23515 cm^{-1} (4252 Å) à la température de l'hélium liquide, est observée uniquement à très basse température. C'est alors la raie

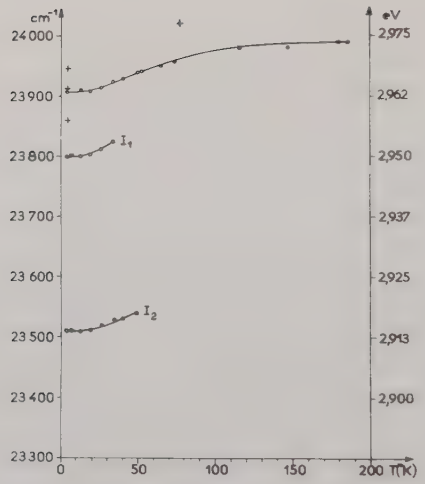

Figure 38

Variation de la position des raies de luminescence de CuBr en fonction de la température.

\+ maxima d'absorption (d'après Certier et Ringeissen).

la plus intense. Elle disparaît rapidement dès que la température augmente. Elle est aussi probablement due à des excitons piégés à des impuretés.

Finalement, après ce spectre de raies, vers les plus petites énergies, apparaissent deux larges bandes de luminescence. La première est située à environ 22800 cm^{-1} (4386 Å) et la seconde à 21400 cm^{-1} (4672 Å) à la température de 7°K. La bande de plus faible énergie disparaît quand la température augmente, tandis que la seconde bande subsiste beaucoup plus longtemps. La nature de ces bandes n'a pas été déterminée.

2° Variation de la position spectrale des raies avec la température

Nous avons suivi la variation de la position de différentes raies avec la température (figure 38). On constate que les raies se déplacent systématiquement vers les grandes énergies lorsque la température augmente, mais le déplacement est beaucoup plus faible que dans le cas du CuCl.

Pour la raie de résonance, correspondant à la recombinaison de l'exciton libre, nous avons reporté systématiquement la position du deuxième maximum de luminescence, le premier maximum n'étant observé qu'aux températures élevées.

On constate que les raies d'impuretés disparaissent très rapidement quand la température augmente.

Comme dans le cas du CuCl, la variation de la position spectrale des raies ne peut pas s'expliquer par une variation des dimensions de la maille cristalline lorsque la température varie.

III. LUMINESCENCE DE CuBr EXCITE PAR UNE GRANDE DENSITE DE PHOTONS ULTRAVIOLETS (LASER)[100]

Les spectres d'émission sont différents de ceux obtenus par excitation avec une source conventionnelle; on obtient de nouvelles raies d'émission vers les plus

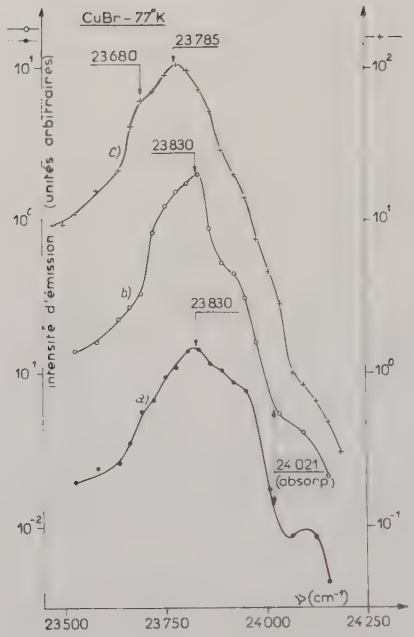

Figure 39

Spectre de luminescence de CuBr à 77°K excité par une source ultraviolette très intense. En ordonnées, deux échelles différentes sont employées pour la clarté de la figure.

a) intensité d'excitation : $7{,}3.10^{19}$ photons/mm^2.s
b) " " : $3{,}7.10^{20}$ " "
c) " " : 5.10^{21} " "

faibles énergies. Nous les avons étudiés spectrographiquement et spectrophotométriquement aux températures de l'azote et de l'hélium liquides.

1° Température de l'azote liquide

A. Etude spectrophotométrique

Nous avons enregistré photométriquement le spectre d'émission pour trois valeurs successives de l'intensité d'excitation ultraviolette de $7{,}3.10^{19}$ à 5.10^{21} photons/mm^2s. Les trois courbes obtenues sont représentées sur la figure 39 en échelle semi-logarithmique. Les échelles des ordonnées ont été décalées pour la simplification de la figure.

A faible intensité d'excitation (spectres a et b), la raie ν_o de recombinaison de l'exciton libre de symétrie Γ_5 apparaît avec deux maxima situés à 23955 ± 15 cm^{-1} (4174 Å) et 24100 ± 15 cm^{-1} (4149 Å) encadrant un minimum au voisinage de la position de la raie d'absorption excitonique n = 1 située à 24021 cm^{-1} (4163 Å). Vers les plus faibles énergies, on observe une nouvelle raie très intense ν_{B_1} située à 23830 ± 10 cm^{-1} (4196 Å).

Pour une forte intensité d'excitation ultraviolette (spectre c), une nouvelle raie très intense ν_{B_2} apparaît à 23785 ± 10 cm^{-1} (4204 Å), soit à 236 cm^{-1} de la raie d'absorption n = 1 (la raie ν_{B_2} est la seule raie observée sur plaque photographique pour une forte intensité d'excitation). Il faut remarquer qu'à cette intensité d'excitation, la raie ν_o et la raie ν_{B_1} se distinguent à peine par des épaulements sur le flanc de la raie ν_{B_2}.

Une autre raie semble apparaître vers 23680 cm^{-1} (4223 Å) à haute intensité d'excitation.

B. Variation de l'intensité d'émission de la raie ν_{B_2} en fonction de l'intensité d'excitation

Les spectres ont montré que les différentes raies

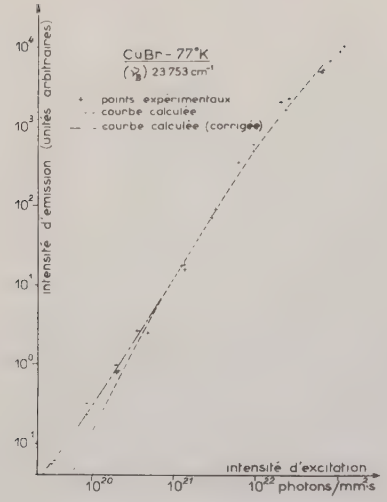

Figure 40

Variation de l'intensité d'émission de ν_{B_2} (23753 cm^{-1}), à 77°K, en fonction de l'intensité d'excitation laser ultraviolette.

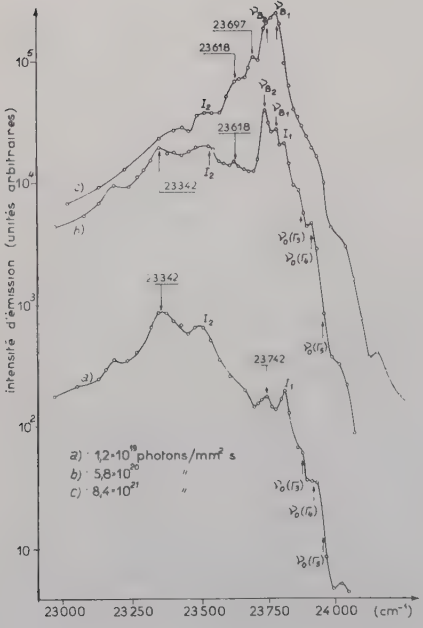

Figure 41

Spectres de luminescence de CuBr, à 4,2°K, excité par une source ultraviolette intense pour trois intensités d'excitation différentes.

sont très près les unes des autres. Il est donc difficile de mesurer l'intensité d'une raie sans avoir une contribution importante des autres raies. Pour cette raison, nous n'avons étudié que la raie ν_{B_2} car elle devient rapidement plus intense que les autres raies lorsque l'intensité d'excitation augmente.

Nous avons représenté, en coordonnées logarithmiques, l'intensité de l'émission à 23753 cm^{-1} (4210 Å) en fonction de l'intensité d'excitation. Les points expérimentaux obtenus sont représentés sur la figure 40. Nous observons trois régions pour lesquelles la pente est à peu près constante.

. pour une intensité d'excitation inférieure à $2,4.10^{20}$ photons/mm^2.s, la pente est environ 1,5;

. pour une intensité d'excitation comprise entre $4,2.10^{20}$ et 6.10^{21} photons/mm^2.s, la pente est de 1,75;

. pour une intensité d'excitation supérieure à $1,7.10^{22}$ photons/mm^2.s, la pente est égale à 1.

Le changement de pente d'une région à l'autre s'effectue de manière très progressive.

2° Température de l'hélium liquide

A. Etude spectrophotométrique

Comme précédemment, à la température de l'azote liquide, nous avons enregistré le spectre d'émission à l'aide d'un photomultiplicateur, point par point, pour différentes intensités d'excitation. Les spectres obtenus, pour trois intensités d'excitation de $1,2.10^{19}$ à $8,4.10^{21}$ photons/mm^2.s sont représentés sur la figure 41 en échelle logarithmique. Chaque point représente la moyenne de plusieurs mesures.

Du côté des grandes énergies, la raie d'émission ν_o (spectre a) due à la recombinaison de l'exciton de symétrie Γ_5 apparaît avec deux maxima encadrant la position de la raie d'absorption excitonique située à 23946 cm^{-1} (4176 Å) à cette température. Ce creux de réabsorption s'estompe quand l'intensité d'excitation augmente (spectres b et c). On observe également les raies

d'émission dues aux excitons de symétrie Γ_4 et Γ_3 (23912 cm^{-1} - 4182 Å et 23860 cm^{-1} - 4191 Å).

Vers les plus faibles énergies, nous trouvons une raie située à 23798 cm^{-1} (4202 Å) (spectres a et b) qui correspond à la raie I_1 observée avec une excitation conventionnelle[94,95].

Puis, nous observons une raie située à 23742 cm^{-1} (4212 Å) (spectre a) qui, lorsque l'intensité d'excitation augmente, constitue un ensemble de deux raies très intenses ν_{B_1} (23775 cm^{-1} - 4206 Å) et ν_{B_2} (23742 cm^{-1} - 4212 Å) (spectre b) avec un épaulement à 23697 cm^{-1} - 4220 Å) (spectre c). Cet ensemble de raies très intenses, absent sur les spectres obtenus à faible intensité d'excitation (source conventionnelle), croît avec l'intensité d'excitation plus rapidement que les autres raies du spectre.

Le spectre comprend également, vers les plus faibles énergies, des raies d'émission larges qui pourraient être des raies d'impuretés avec ou sans émission simultanée de phonons, liées à des excitons ou à des biexcitons. Nous reviendrons, par la suite, sur l'interprétation de ces raies, mais une étude de leur position en fonction de la température nous a montré qu'elles disparaissaient rapidement quand la température augmentait (aux environs de 40-50°K).

B. Variation de l'intensité d'émission de la raie située à 23764 cm^{-1} (4208 Å) en fonction de l'intensité d'excitation

De même qu'à la température de l'azote liquide, les différentes raies sont très près les unes des autres et il est difficile de mesurer l'intensité d'une raie sans avoir une contribution des autres raies. C'est pourquoi nous avons étudié la variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation dans la partie du spectre qui devient très intense lorsque l'intensité d'excitation augmente.

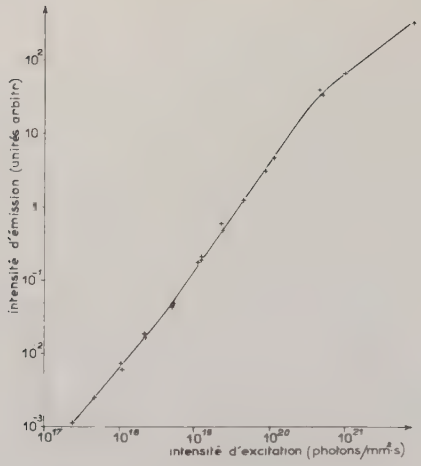

Figure 42

Variation de l'intensité d'émission de ν_B(23764 cm^{-1} - 4208 Å) à 4,2°K en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette

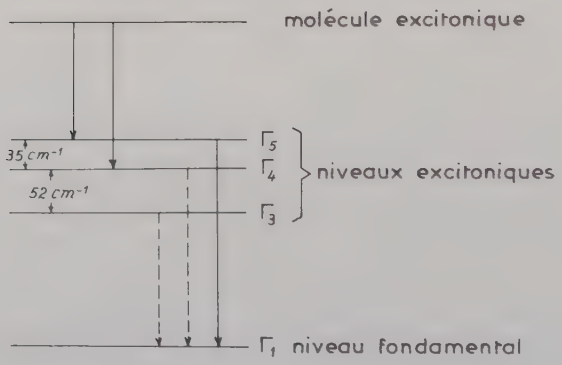

Figure 43

Diagramme des niveaux d'énergie intervenant dans la recombinaison radiative de la molécule excitonique dans CuBr

L'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation est représentée en coordonnées logarithmiques à 23764 cm^{-1} (4208 Å). Les points expérimentaux sont représentés sur la figure 42.

Comme à la température de l'azote liquide, nous observons trois régions de pente à peu près constante ; une région linéaire, puis superlinéaire et, enfin, à nouveau linéaire. Le changement de pente s'effectue très progressivement.

3° Tentatives d'interprétation des résultats obtenus

A. Etude du groupe de raies ν_B

La position du groupe de raies ν_B dans le spectre d'émission et son comportement en fonction de l'intensité d'excitation, tant à la température de l'azote liquide qu'à celle de l'hélium liquide, nous permettent de supposer que ces raies sont dues à la recombinaison radiative de molécules excitoniques ou biexcitons.

On observe, aux grandes intensités d'excitation ultraviolette, un dédoublement de la raie ν_B en deux raies ν_{B_1} et ν_{B_2}. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de CuCl, l'existence d'une structure fine des raies biexcitoniques n'est pas surprenante. La molécule excitonique peut avoir plusieurs niveaux d'énergie correspondant aux différents couplages des spins (électron - trou - exciton). On peut admettre que la recombinaison de la molécule excitonique se fera à partir de son niveau d'énergie le plus bas.

Cette recombinaison aura lieu vers les différents niveaux d'énergie excitoniques de symétrie Γ_5, Γ_4 et Γ_3 (figure 43). Nous ignorons la symétrie du niveau biexcitonique de départ et, par suite, quelles transitions vers les différents niveaux excitoniques sont permises ou défendues.

Nous pouvons néanmoins remarquer que les raies ν_{B_1}

et ν_{B_2} sont séparées par environ 33 cm^{-1}, ce qui correspond à la différence d'énergie entre les niveaux excitoniques de symétrie Γ_4 et Γ_5.

Supposons que les biexcitons se trouvent dans un état d'énergie correspondant au couplage de deux excitons de symétrie Γ_5, la raie d'émission ν_{B_2} de plus faible énergie peut être attribuée à une transition du niveau d'énergie biexcitonique correspondant vers le niveau d'énergie excitonique de symétrie Γ_5. L'énergie de liaison E_B d'un tel biexciton sera donnée par l'équation suivante :

$$2\,(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - E_B = E_g - E_x^{\Gamma_5} + h\nu$$

$$E_B = E_g - E_x^{\Gamma_5} - h\nu$$

où $E_x^{\Gamma_5}$ est l'énergie de liaison de l'exciton de symétrie Γ_5,

$E_g - E_x^{\Gamma_5}$ est l'énergie de l'exciton de symétrie Γ_5 dans son état fondamental. Cette énergie correspond à celle de la raie principale d'absorption n = 1 de la série diffuse, raie permise.

La différence d'énergie entre la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série diffuse et la raie ν_{B_2} est alors égale à l'énergie de liaison E_B de la molécule excitonique. Cette différence est de 205 cm^{-1} (25,4 meV) à la température de l'hélium liquide.

La raie de plus grande énergie ν_{B_1} correspond alors à la recombinaison du même biexciton vers un niveau excitonique de symétrie Γ_4. Le bilan d'énergie de cette recombinaison est le suivant :

$$2\,(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - E_B = E_g - E_x^{\Gamma_4} + h\nu$$

d'où $$(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - h\nu = E_B - \left[(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - (E_g - E_x^{\Gamma_4})\right]$$

Or, nous avons vu précédemment que

$$(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - (E_g - E_x^{\Gamma_4}) = 35 \text{ cm}^{-1},$$

donc la raie biexcitonique ν_{B_1} se trouve à (205 - 35) = 170 cm^{-1} de la raie d'absorption excitonique n = 1 de la série diffuse, ce qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (171 cm^{-1}).

La présence de deux raies très intenses à haute intensité d'excitation ultraviolette, à la température de l'azote liquide, peut s'expliquer comme à la température de l'hélium liquide par la recombinaison du biexciton vers des niveaux excitoniques de symétrie Γ_5 et Γ_4. A cette température, la différence d'énergie entre le sommet de la raie ν_{B_2} et la raie d'absorption excitonique n = 1 est d'environ 235 cm^{-1}. Cette énergie est donc de 30 cm^{-1} supérieure à celle obtenue à la température de l'hélium liquide. Ce résultat peut néanmoins être expliqué par le fait que l'échantillon se trouve à une température plus élevée. En effet, si l'on admet, en première approximation, que la raie biexcitonique est de forme maxwellienne, le sommet de cette raie doit se trouver décalé vers les faibles énergies de 1/2 k_BT. Or, si 1/2 k_BT est négligeable à la température de l'hélium liquide, à la température de l'azote liquide sa valeur est de 27 cm^{-1}, ce qui correspond au décalage observé.

Si l'on connaissait avec précision la valeur du rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou dans CuBr, nous aurions pu comparer l'énergie de liaison supposée (205 cm^{-1}) avec l'énergie de liaison de la molécule excitonique déduite de la formule de Wehner. Cependant, seul l'ordre de grandeur de σ est connu par les travaux de Lewonczuk et Ringeissen[94] : σ est faible et probablement du même ordre de grandeur que le rapport des masses effectives de l'électron et du trou dans CuCl.

Nous avons alors procédé à l'inverse de ce que nous avions fait pour CuCl. A partir de l'énergie de liaison

supposée de la molécule excitonique dans CuBr, $E_B = 205\ cm^{-1}$ et de l'énergie de liaison de l'exciton $E_x = 873\ cm^{-1}$ obtenue par Lewonczuk et alii[94], nous avons déduit la valeur de σ à l'aide de la formule de Wehner et trouvé :

$$\sigma \simeq 0,01$$

Cette valeur est en bon accord avec les ordres de grandeur connus jusqu'à présent.

La variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation (figures 40 et 42) correspond, pour des intensités d'excitation supérieures respectivement à 4.10^{20} et 7.10^{18} photons/mm^2.s, aux prévisions de Knox et Nikitine[46] concernant la recombinaison des biexcitons. Il faut cependant, pour les faibles valeurs de l'intensité d'excitation, tenir compte d'une contribution des raies voisines dans la mesure de l'intensité de ν_B, notamment de la raie ν_o qui est assez large et probablement aussi d'une raie de recombinaison indirecte d'excitons.

Nous avons d'abord calculé, par une méthode des moindres carrés, la courbe théorique passant au plus près de nos points expérimentaux et obéissant à la loi donnée par Knox et Nikitine pour la cinétique de recombinaison des biexcitons (figure 40 : courbe en traits discontinus).

Nous avons cependant fait intervenir une éventuelle contribution des raies de recombinaison directe et indirecte avec participation de phonons. Nous avons vu que la raie de recombinaison excitonique est proportionnelle à l'intensité d'excitation I. La raie de recombinaison excitonique avec émission simultanée de phonons est proportionnelle à $\sqrt{(\frac{I}{I_o}) + 1} - 1$ comme l'ont montré Knox et Nikitine. La raie biexcitonique étant proportionnelle à $\left[\sqrt{(\frac{I}{I_o}) + 1} - 1\right]^2$, l'émission totale est alors égale à :

$$I_B = C_1 \left(\sqrt{\frac{I}{I_o} + 1} - 1\right)^2 + C_2 \left(\sqrt{\frac{I}{I_o} + 1} - 1\right) + C_3 I$$

La courbe calculée obtenue dans ce cas est représentée sur la figure 40 en traits mixtes. On constate qu'elle passe très près de nos points expérimentaux.

B. Tentatives d'explication des raies situées vers les plus faibles énergies

La raie d'émission située à 23697 cm^{-1} (4220 Å) (spectre c) est probablement due à la recombinaison d'excitons piégés sur des impuretés. Nous avons constaté, par une étude des spectres à différentes températures, qu'elle disparaît rapidement quand la température augmente. Nous avons également observé, avec un spectrographe à grande dispersion, que cette raie se décompose en deux raies fines.

La raie d'émission I_2, située à 23507 cm^{-1} (4254 Å) (spectres a, b, c) peut correspondre à la raie d'excitons liés à des impuretés, observée par excitation conventionnelle. Elle disparaît rapidement quand la température augmente.

Les raies d'émission situées à 23618 cm^{-1} (4234 Å) (spectres b et c) et à 23342 cm^{-1} (4284 Å) (spectres a et b) pourraient correspondre aux raies de recombinaison radiative de biexcitons liés aux impuretés intervenant dans les émissions I_1 et I_2. Ces raies sont, en effet, déplacées par rapport aux raies biexcitoniques de l'énergie de liaison des excitons aux centres I_1 et I_2. Les raies de plus petites énergies spectrales pourraient être les recombinaisons indirectes des biexcitons liés. D'autres investigations seront nécessaires pour conclure définitivement.

Nous constatons donc qu'une émission nouvelle apparaît lorsque nous excitons le cristal de CuBr avec de grandes densités de photons. Cette émission peut être attribuée à la recombinaison de molécules excitoniques, comme pour CuCl.

Il faut remarquer que Ueta et alii[101] ont également obtenu, par l'étude de la luminescence de CuBr excité par

de la lumière laser ultraviolette, deux raies très intenses, situées respectivement à 23691 cm^{-1} (4221 Å) et 23624 cm^{-1} (4233 Å), donc à des énergies inférieures à celle des raies que nous avons observées. Ils ont attribué ces deux raies à des recombinaisons de molécules excitoniques vers les niveaux excitoniques de symétrie Γ_5 et Γ_4 et obtiennent une énergie de liaison de 205 cm^{-1} (25 meV).

CHAPITRE V

ETUDE DU SULFURE DE CADMIUM

I. INTRODUCTION

Le sulfure de cadmium cristallise sous forme hexagonale (type wurzite) ou cubique (type blende).

Nous étudions, dans nos expériences, le sulfure de cadmium, type wurzite.

1° Données cristallographiques

Le sulfure de cadmium, type wurzite, appartient au groupe spatial $C_{6V}^{4}{}^{102}$.

La structure wurzite peut être considérée comme quatre sous-réseaux de Bravais hexagonaux interpénétrants, ou, ce qui est équivalent, comme deux sous-réseaux interpénétrants du type "empilement hexagonal compact".

Dans chacun des cas, la cellule unité contient quatre atomes, deux cations et deux anions.

Généralement, on admet que les deux paramètres arbitraires c/a et u ont leurs valeurs idéales, c'est-à-dire :

$$\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad u = \frac{3}{8}\, c = |\underset{\sim}{u}|$$

où a et c sont définis à partir des vecteurs de base de la maille de Bravais $\underset{\sim}{a}_1$, $\underset{\sim}{a}_2$, $\underset{\sim}{a}_3$

$$|\underset{\sim}{a}_1| = |\underset{\sim}{a}_2| = 4{,}136\ \mathring{A} = a$$

$$|\underset{\sim}{a}_3| = c = 6{,}713\ \mathring{A}$$

et où $\underset{\sim}{u}$ mesure le déplacement, parallèlement à $\underset{\sim}{a}_3$, du sous-réseau des cations par rapport à celui des anions.

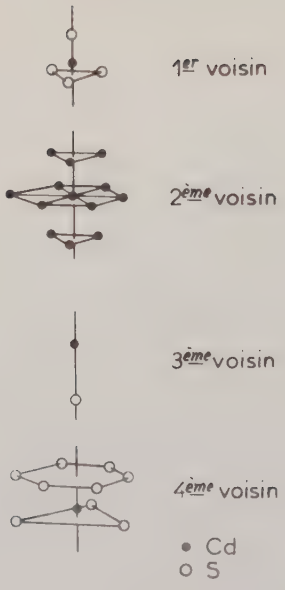

Figure 44

Entourage d'un ion Cd
(dans chaque cas, les
autres voisins de figurent pas)

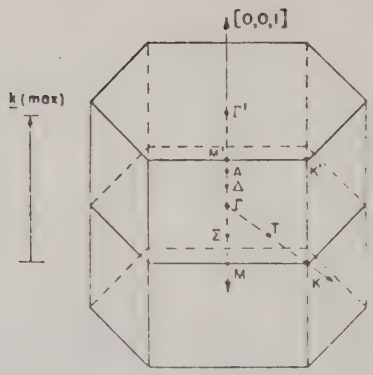

Figure 45

La première zone de Brillouin
du CdS, type wurzite

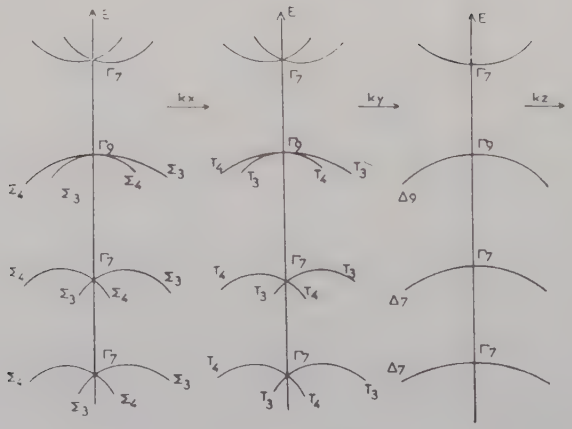

Figure 46

Structure de bande au centre de la
zone de Brillouin dans CdS
(d'après Balkanski et al.)

Chaque cation est entouré de quatre anions premiers voisins situés sur les sommets d'un tétraèdre régulier et possède douze cations seconds voisins (figure 44).

La première zone de Brillouin de la structure type wurzite est un prisme hexagonal, représenté sur la figure 45 où l'on a indiqué les principales directions de symétrie de la zone.

2° Données sur la structure de bande

Le schéma de bande de CdS, au voisinage du centre de la zone de Brillouin, a été calculé par Balkanski et Descloizeaux[103]. Il est représenté figure 46.

La bande de conduction, de type s (niveau 5s du cadmium) est de symétrie Γ_7.

Les bandes de valence sont de type p (niveau 3p du soufre). Sous l'action du couplage spin-orbite et du champ cristallin, elles se séparent en trois bandes distinctes : les deux bandes inférieures appartiennent à la représentation irréductible Γ_7, la bande supérieure à la représentation irréductible Γ_9.

3° Données sur l'absorption et la symétrie des états excitoniques

Trois types d'excitons peuvent être déduits de ces résultats sur la structure des bandes dans CdS.

- Les excitons A, de plus faible énergie, sont formés de trous de la bande de valence de symétrie Γ_9 et d'électrons de la bande de conduction de symétrie Γ_7.
- Les excitons B et C sont formés de trous des deux bandes de valence de symétrie Γ_7 et des électrons de la même bande de conduction de symétrie Γ_7.

Leurs symétries au centre de la zone de Brillouin sont données par le produit direct $\Gamma_c \otimes \Gamma_e \otimes \Gamma_v$[104] où Γ_v et Γ_c sont les symétries des bandes de valence et de conduction et Γ_e est la symétrie de la fonction enveloppe excitonique.

Les symétries des excitons A de type S ($\Gamma_e = \Gamma_1$) sont donc les suivantes :

$$\Gamma_7 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_9 = \Gamma_5 + \Gamma_6$$

L'exciton de symétrie Γ_5 est un exciton singlet ou orthoexciton et l'exciton de symétrie Γ_6 est un exciton triplet ou paraexciton.
La différence d'énergie entre les deux niveaux excitoniques est de 1,3 meV (10 cm^{-1})[104].

Les symétries des excitons B et C de type S sont les suivantes :

$$\Gamma_7 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$$

La transition de l'état fondamental du cristal vers un état excitonique est permise si la symétrie de l'opérateur d'interaction dipolaire correspond à l'une des symétries de l'exciton. La représentation Γ_5 étant associée à l'opérateur d'interaction dipolaire avec une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe optique ($\underset{\sim}{E} \perp \underset{\sim}{c}$) et la représentation Γ_1 étant associée à l'opérateur d'interaction dipolaire avec une lumière polarisée parallèlement à l'axe $\underset{\sim}{c}$ ($\underset{\sim}{E} // \underset{\sim}{c}$), les transitions vers les niveaux d'énergie des excitons A ne peuvent être observées que pour $\underset{\sim}{E} \perp \underset{\sim}{c}$, alors que les transitions vers les niveaux d'énergie des excitons B et C peuvent être observées pour les deux modes de polarisation de la lumière ($\underset{\sim}{E} // \underset{\sim}{c}$ et $\underset{\sim}{E} \perp \underset{\sim}{c}$).

Trois séries de raies d'absorption excitonique ont en effet été observées par plusieurs auteurs[105-111] et notamment par Thomas et Hopfield[110,111]. La série A correspond aux transitions de l'état fondamental du cristal vers les états de l'exciton A. Cette absorption est polarisée. Les séries B et C correspondent à des transitions vers les états des excitons B et C. Ces absorptions ne sont pas polarisées.

Quatre raies d'absorption ont été observées dans la série A. Elles vérifient la relation hydrogénoïde :

$$E_n = E_g - R_x \frac{1}{n^2}$$

où E_g = 2,582 eV est l'énergie de la bande interdite à 4°K[104],

R_x = 28 meV (226 cm^{-1}) est l'énergie de liaison de l'exciton[104],

n = 1, 2, 3 ... est un nombre entier positif.

Les masses effectives de l'électron et du trou ont été mesurées par résonance cyclotronique[112]. Il faut remarquer que, dans le CdS, ces masses sont anisotropes, surtout celle du trou[104] :

$m^*_{z,e} = 0,15\ m_o$ $\quad m^*_{x,e} = m^*_{y,e} = 0,17\ m_o$

$m^*_{z,t} = 5\ m_o$ $\quad m^*_{x,t} = m^*_{y,t} = 0,7\ m_o$

4° Echantillons employés

Nous avons utilisé des échantillons minces et des échantillons épais*. Les échantillons minces se présentent sous forme de plaques lamellaires de quelques dizaines de microns d'épaisseur, obtenus par transport en phase gazeuse. L'axe optique est parallèle à la surface principale de l'échantillon. Les échantillons épais ont été obtenus par fusion de zone.

Avant d'exposer les résultats obtenus aux grandes densités d'excitation, nous allons décrire brièvement le spectre d'émission classique de CdS.

---

* Nous remercions le Dr. Raga et le Dr. Komiya d'avoir bien voulu nous fournir des échantillons.

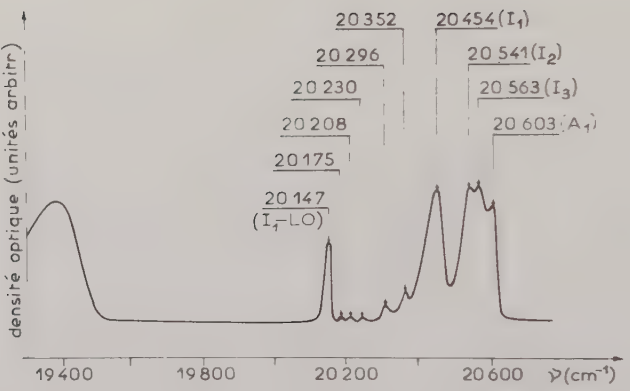

Figure 47

Spectre d'émission de CdS, à 4,2°K, enregistré par plaque photographique. (direction de polarisation de la lumière émise perpendiculaire à l'axe c du cristal) (excitation par une source lumineuse conventionnelle).

II. ETUDE SPECTROGRAPHIQUE, A LA TEMPERATURE DE L'HELIUM LIQUIDE, DE LA LUMINESCENCE DE CdS EXCITE PAR UNE FAIBLE DENSITE DE PHOTONS (SOURCE CONVENTIONNELLE)

Nos échantillons ont tout d'abord été étudiés à l'aide d'une excitation produite par une source lumineuse conventionnelle. Par source lumineuse conventionnelle, nous entendons une source produisant un faisceau de photons de faible intensité (10^{11} photons/mm^2.s). Cette étude préliminaire nous donne le spectre d'émission de référence de l'échantillon étudié.

Cette luminescence a été étudiée par différents auteurs, en particulier par Hopfield et Thomas[105,111,113], Rass[114] et Ibuki[115] et dans notre laboratoire[116-118].

Nous avons obtenu, à la température de l'hélium liquide, le spectre représenté sur la figure 47 pour la direction de polarisation de la lumière émise perpendiculaire à l'axe c du cristal. Nous observons de nombreuses raies d'émission fines, situées dans la partie bleue-verte du spectre.

La raie A_1 correspond à l'annihilation d'un exciton A de symétrie Γ_5 dans l'état n = 1.

Les raies I_1 et I_2 sont interprétées comme des raies dues à la recombinaison d'excitons A liés à des centres neutres. Ces centres pouvant être, d'après une étude de Rass[114] sur l'effet du bombardement du cristal par des particules α, un atome de soufre en position interstitielle pour I_1 et une lacune neutre de soufre pour I_2.

La raie I_3 serait une raie due à un exciton A lié à un centre ionisé.

Quant aux raies d'émission de plus faibles énergies qui n'apparaissent pas en absorption, elles sont dues à la recombinaison d'excitons libres ou piégés avec émission simultanée de phonons LO (310 cm^{-1})[119].

Les résultats étant identiques pour la direction de polarisation de la lumière émise parallèle à l'axe c du cristal, aussi bien à faible qu'à grande intensité

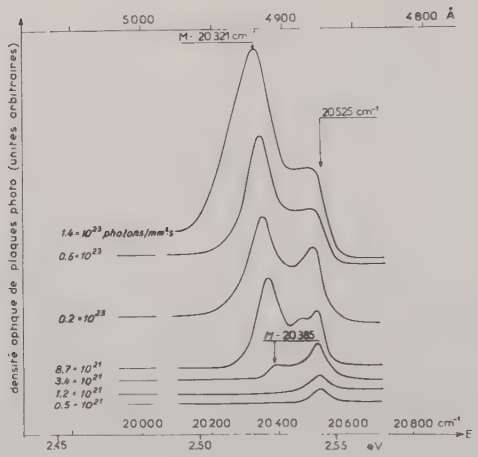

Figure 48

Spectre d'émission de CdS, à 4,2°K, pour des intensités d'excitation ultraviolette croissantes

d'excitation, nous ne reportons ici que les études faites dans la direction de polarisation de la lumière émise perpendiculaire à l'axe c du cristal. Il faut en effet remarquer que, si les règles de sélection interdisent théoriquement certaines transitions dans la direction de polarisation de la lumière émise parallèle à l'axe c du cristal, elle ne sont cependant pas rigoureuses. La polarisation de la luminescence n'est donc généralement pas complète, ce qui a été maintes fois observé[105,111].

Nous avons ensuite excité la luminescence de nos échantillons à l'aide de la lumière d'un laser à rubis, dont la fréquence a été doublée au travers d'un cristal de KDP. Nous observons alors un changement important du spectre d'émission ainsi que l'apparition d'émissions stimulées.

III. LUMINESCENCE DE CdS EXCITE PAR UNE GRANDE DENSITE DE PHOTONS ULTRAVIOLETS A LA TEMPERATURE DE L'HELIUM LIQUIDE. PHENOMENES D'EMISSION SPONTANEE[120]

Lorsque les échantillons de CdS sont éclairés par une source laser de photons ultraviolets, l'émission est si intense qu'il suffit de quelques éclairs d'excitation pour qu'elle impressionne une plaque photographique. Nous observons de nouvelles raies, situées vers les plus petites énergies par rapport aux raies excitoniques.

1° Raie d'émission due à la recombinaison d'une molécule excitonique

A. Etude spectrographique

Sur certains échantillons, aux grandes intensités d'excitation, une nouvelle bande d'émission (figure 48) apparaît à 20525 cm^{-1} (4872 Å). Elle est souvent difficile à observer car très proche de la raie I_2 due à la recombinaison d'un exciton lié à un centre neutre, située à 20542 cm^{-1} (4868 Å).

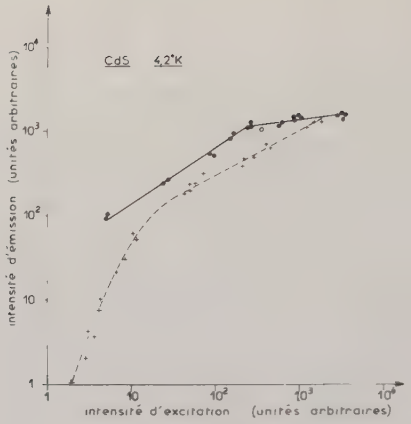

Figure 49

Variation de l'intensité d'émission de la raie située à 20525 cm^{-1} dans CdS, à 4,2°K, en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette. La courbe en traits pleins est obtenue lorsque l'écart entre deux éclairs successifs d'excitation est supérieur à 5 minutes. La courbe en pointillés est obtenue pour un écart de 2 minutes.

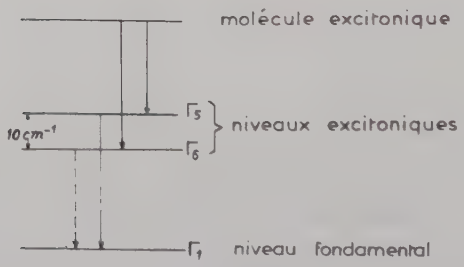

Figure 50

Diagramme des niveaux d'énergie intervenant dans la recombinaison radiative de la molécule excitonique dans CdS

B. Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation

La variation de l'intensité d'émission de cette nouvelle raie en fonction de l'intensité d'excitation est représentée sur la figure 49 (échelle double logarithmique). Cette étude a été faite au voisinage de 20525 cm^{-1} (4872 Å).

La courbe en traits pleins est obtenue lorsque l'écart t entre deux éclairs laser ultraviolets successifs est supérieur à cinq minutes. Dans ce cas, l'intensité d'émission ne dépend pas de t, à intensité d'excitation constante.

On constate, à partir d'un certain seuil d'excitation, une saturation de l'intensité d'émission.

Il n'en est pas de même pour des temps t inférieurs à cinq minutes. La courbe en pointillé est obtenue pour un écart t de deux minutes et représente une variation presque quadratique de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation pour la première partie de la courbe.

C. Tentative d'interprétation des résultats obtenus

La position de cette raie dans le spectre d'émission, son comportement en fonction de l'intensité d'excitation et sa forme ont permis à Shionoya[39] et alii de l'attribuer à la recombinaison de molécules excitoniques.

Supposons que la molécule excitonique formée de deux excitons de symétrie Γ_5 se recombine en émettant un photon et en libérant un exciton de symétrie Γ_5 (figure 50). L'énergie de liaison E_B d'un tel biexciton sera donnée par l'équation suivante :

$$2\,(E_g - E_x^{\Gamma_5}) - E_B = E_g - E_x^{\Gamma_5} + h\nu$$

$$E_B = E_g - E_x^{\Gamma_5} - h\nu$$

où $h\nu$ représente l'énergie du photon émis,

$E_x^{\Gamma_5}$ est l'énergie de liaison de l'exciton de symétrie Γ_5,

$E_g - E_x^{\Gamma_5}$ est l'énergie de l'exciton de symétrie Γ_5 dans son état fondamental.

La différence d'énergie entre la raie d'absorption excitonique et la raie d'émission biexcitonique est égale à l'énergie de liaison E_B du biexciton, si l'on néglige les énergies cinétiques et si l'on considère les raies comme infiniment fines.
Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les raies d'émission biexcitoniques ont une certaine largeur et leur maximum $h\nu_{max}$ est décalé, vers les faibles énergies, par rapport à l'énergie $E_g - E_x - E_B$ de $\frac{1}{2} k_B T$. L'énergie de liaison calculée à partir du maximum de la raie d'émission biexcitonique est donc égale à :

$$E_B = E_g - E_x - \frac{1}{2} k_B T - h\nu_{max}$$

Or, la température du système excitonique peut être relativement élevée (20 à 30°K), alors que la température du cristal reste à 4,2°K. Si nous en tenons compte, nous obtenons une énergie de liaison de la molécule excitonique de 6,9 à 8,3 meV (55 à 67 cm^{-1}). Il faut comparer ces valeurs aux valeurs théoriques.

Une valeur de l'énergie de liaison de la molécule excitonique dans CdS a été obtenue par Shionoya et alii[39] sur la base des calculs théoriques d'Hanamura pour des cristaux isotropes[38,45] . Shionoya et alii ont tenu compte du fait que, dans CdS, la masse effective du trou est anisotrope et élevée, alors que celle de l'électron est faible et quasiment isotrope. En remarquant que la configuration la plus probable de la molécule excitonique est celle où la direction de l'axe joignant les deux trous des excitons formant la molécule coïncide avec la direction lourde de la masse du trou, ils ont ainsi

obtenu une valeur de l'énergie de liaison du biexciton de l'ordre de 6,4 meV (52 cm^{-1}).

Nous avons également obtenu une valeur théorique de l'énergie de liaison E_B de 5,6 meV (45 cm^{-1}) à partir de la formule de Wehner[42] en prenant le rapport σ des masses effectives de l'électron et du trou égal à 0,034 (dans ce cas, la masse du trou est prise également dans la direction lourde).

Les évaluations théoriques de l'énergie de liaison E_B du biexciton sont comparables à nos résultats expérimentaux. L'accord est encore meilleur si nous supposons que l'émission observée correspond à la recombinaison radiative du biexciton vers un niveau excitonique de symétrie Γ_6 et non plus Γ_5. L'énergie de liaison expérimentale est alors de 5,6 à 6,9 meV (45 à 55 cm^{-1}).

Shionoya et alii ont obtenu une valeur expérimentale de 5,4 meV (43 cm^{-1}) en supposant que la molécule excitonique est formée de deux excitons triplets de symétrie Γ_6 et qu'elle se recombine radiativement en libérant un exciton de symétrie Γ_6.

En outre, la variation quadratique de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation est en bon accord avec le résultat prédit par la théorie cinétique du biexciton de Benoit à la Guillaume[35] et par celle de Knox et Nikitine[46]. Shionoya[39] a obtenu la même variation quadratique de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation.

Il a également étudié la forme de cette raie d'émission biexcitonique en tenant compte des collisions élastiques de biexcitons; il trouve des résultats en bon accord avec l'expérience.

Cependant, un doute peut persister sur l'interprétation définitive de la raie observée : la saturation de cette émission à haute intensité d'excitation, l'intensité différente de cette émission suivant le temps t séparant deux excitations laser n'ont pu encore être expliquées.

De plus, il faut noter que Figueira et Mahr[121] ont observé, dans CdS, aux grandes intensités d'excitation, une raie d'émission à 20366 cm^{-1} (4910 Å) qu'ils ont interprétée comme une raie d'émission biexcitonique (avec peu d'arguments il est vrai). Contrairement aux hypothèses précédentes, ils ont envisagé une recombinaison du biexciton donnant lieu à l'émission d'un photon et à la création d'une paire de porteurs libres au lieu d'un exciton. Ils ont trouvé, dans ce cas, une énergie de liaison du biexciton de 3 meV (24 cm^{-1}).

A ces grandes intensités d'excitation, un autre processus d'émission spontanée est très important dans le CdS; c'est l'émission due à la recombinaison par collision exciton-exciton.

2° Raie d'émission due à une collision exciton-exciton

A. Etude spectrographique

La figure 48 représente les spectres d'émission d'échantillons épais de CdS, obtenus pour des intensités d'excitation croissantes. Nous avons souvent étudié des échantillons épais car ces derniers possèdent des surfaces non planes, morcelées, qui ne favorisent pas l'apparition d'émissions stimulées. Au contraire, avec les échantillons minces, apparaissent, comme nous le verrons par la suite, des émissions stimulées qui peuvent masquer des phénomènes d'émission spontanée importants.

A basse intensité d'excitation, comme nous venons de le voir, seule une raie d'émission due probablement à la recombinaison d'une molécule excitonique est observée. Quand l'intensité d'excitation augmente, une nouvelle raie d'émission, M (20385 cm^{-1} - 4905,5 Å) apparaît du côté des faibles énergies du spectre. Cette raie a été observée précédemment par Benoît à la Guillaume[47] par bombardement électronique et par Magde et Mahr par excitation laser[48] .

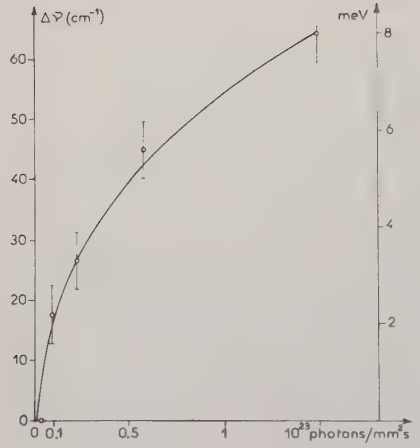

Figure 51

Déplacement de la raie d'émission M en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette à 4,2°K. Nous avons pris comme origine du déplacement la position de la raie M pour l'intensité d'excitation la plus faible

o : points expérimentaux

— : courbe théorique

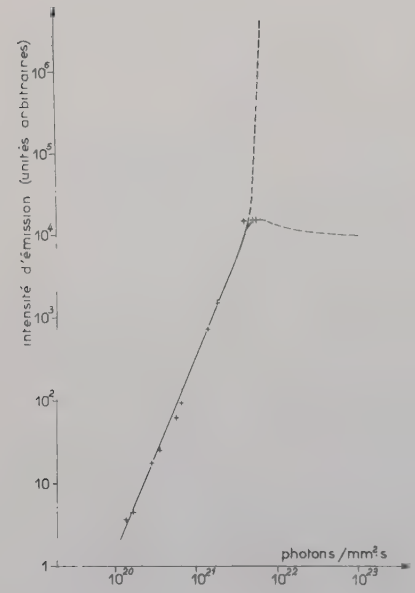

Figure 52

Variation de l'intensité d'émission de la raie M en fonction de l'intensité d'excitation à 4,2°K

Nous avons observé photographiquement un déplacement du sommet de cette raie d'émission vers les faibles énergies quand l'intensité d'excitation augmente*. Nous avons également mesuré le déplacement de cette raie en fonction de l'intensité d'excitation. Les points expérimentaux sont représentés sur la figure 51; on obtient un déplacement en énergie qui varie proportionnellement à la racine cubique de l'intensité d'excitation. Le déplacement maximum, que nous avons observé, est de l'ordre de 8 meV (64 cm^{-1}).

Par contre, nous n'avons pas observé de déplacement appréciable de la raie d'émission biexcitonique. De plus, lorsque nous avons étudié le spectre de réflexion de l'exciton libre pendant l'excitation, nous n'avons observé aucun déplacement appréciable des maxima et minima de réflexion quand l'intensité d'excitation augmente. Cette observation a été confirmée par Goto et Langer[123]. Ils ont également montré, par une étude de l'absorption de CdS pendant l'excitation laser, que les niveaux d'énergie de l'exciton ne changeaient pas de manière appréciable. Le déplacement vers les faibles énergies du maximum de la raie M ne dépend donc que du processus propre de recombinaison de cette raie et ne peut être attribué à un échauffement global du cristal.

B. Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation

Nous avons fait des mesures de l'intensité de la luminescence de la raie M en fonction de l'intensité d'excitation, afin d'étudier le comportement de cette raie.

La figure 52 représente les résultats obtenus (échelle double logarithmique). On constate, sur cette courbe, une dépendance quadratique de l'intensité d'émission avec l'intensité d'excitation, aux faibles intensités

---

* Bille a également observé un déplacement continu de l'émission stimulée correspondante en fonction de l'intensité d'excitation[122].

d'excitation. A partir d'un certain seuil d'excitation, il y a saturation de l'intensité d'émission ou stimulation.

Nous reviendrons en détail sur le comportement de l'intensité d'émission de la raie M aux très fortes intensités d'excitation ultraviolette.

C. Tentative d'interprétation des résultats obtenus

Benoît à la Guillaume[47] et Mahr[48] ont montré que cette nouvelle raie d'émission M est due à une collision inélastique exciton-exciton dans laquelle l'un des excitons se dissocie en une paire électron-trou libre, alors que l'autre exciton se détruit en émettant un photon. Cette interprétation se fonde essentiellement sur la position de cette raie d'émission, décalée vers les faibles énergies par rapport à la raie de recombinaison de l'exciton libre de la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton, et sur le comportement quadratique de son intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation.

a) Bilan d'énergie. Déplacement de la raie

L'énergie des photons émis lors de la recombinaison de la raie de collision exciton-exciton est :

$$h\nu = E_g - 2\,E_x - E^c_{total} \quad \text{(voir chapitre I, § II)}$$

où E^c_{total} est l'énergie cinétique des porteurs libres créés, l'énergie cinétique des excitons étant négligée.

Si l'intensité d'excitation ultraviolette est faible, peu de porteurs libres sont créés. La bande de conduction est presque vide. Un électron et un trou supplémentaires peuvent être créés avec une énergie cinétique négligeable ($E^c_{total} \simeq 0$). La raie d'émission M se trouve alors à une énergie inférieure à celle de l'exciton d'une valeur égale à l'énergie de liaison de l'exciton, ce qui correspond bien

à ce que nous avons obtenu expérimentalement. La raie de recombinaison de l'exciton libre de symétrie Γ_5, que nous avons observée, se trouve à 20603 cm^{-1} (4853 Å). En prenant comme énergie de liaison de l'exciton la valeur de 226 cm^{-1} (28 meV)[104], on trouve que la raie de recombinaison, due à la collision inélastique de deux excitons, doit se trouver à 20377 cm^{-1} (4907 Å), ce qui est en bon accord avec la position observée aux plus faibles intensités d'excitation laser à 20385 cm^{-1} (4905,5 Å).

Cependant, si l'intensité d'excitation ultraviolette est très intense, une grande densité de porteurs libres est créée dans le cristal, comme cela a été montré par Goto et Langer[123] par l'étude de l'absorption. Dans ce cas, les extrema des bandes sont remplis jusqu'à un certain niveau. Quand la recombinaison exciton-exciton a lieu, la paire électron-trou libres qui est créée doit avoir une énergie plus élevée. L'énergie cinétique ne peut plus être négligée et l'énergie du photon en sera diminuée d'autant, d'où le déplacement de l'émission vers les faibles énergies :

$$\hbar\Delta\omega = - E^{c}_{total}$$

Un calcul théorique a été donné par Haken et Nikitine[120]. Ils supposent que les bandes de conduction et de valence sont elliptiques et qu'elles n'ont qu'un extrémum. Par un calcul de "band filling", ils obtiennent l'expression suivante pour le déplacement de la raie d'émission M :

$$\hbar\Delta\omega = \left(\frac{1}{\bar{m}^{*}_{e}} + \frac{1}{\bar{m}^{*}_{t}}\right) \frac{h^2}{8} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} N^{2/3}$$

où $\bar{m}^{*}_{e}$ est défini par $\sqrt[3]{m^{*}_{x,e}\ m^{*}_{y,e}\ m^{*}_{z,e}}$, $m^{*}_{j,e}$ étant les éléments du tenseur de masse effective de la bande de conduction,

$\bar{m}^{*}_{t}$ est défini de manière identique pour la bande de valence,

N est le nombre de porteurs libres par unité de volume.

Dans le cas du CdS, les masses sont anisotropes, comme nous l'avons vu précédemment :

$$m^*_{z,e} = 0{,}15\ m_o \qquad m^*_{x,e} = m^*_{y,e} = 0{,}17\ m_o \qquad \bar{m}^*_e = 0{,}16\ m_o$$
$$m^*_{z,t} = 5\ m_o \qquad m^*_{x,t} = m^*_{y,t} = 0{,}7\ m_o \qquad \bar{m}^*_t = 1{,}35\ m_o$$

Si l'on prend $N = 10^{18}$ porteurs libres/cm^3, ce qui est une valeur raisonnable, on obtient un ordre de grandeur du déplacement :

$$\hbar\Delta\omega = 6{,}5 \text{ meV } (52 \text{ cm}^{-1})$$

qui correspond bien à nos résultats expérimentaux.

Dans nos conditions expérimentales, l'état stationnaire étant très vite atteint, la variation du nombre de porteurs libres est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité d'excitation ultraviolette :

$$N \propto I^{1/2}$$

d'où $\hbar\Delta\omega \propto N^{2/3} \propto I^{1/3}$.
Le déplacement du maximum de la raie d'émission M est donc proportionnel à la racine cubique de l'intensité d'excitation ultraviolette, ce qui est également en bon accord avec nos résultats expérimentaux (figure 51).

b) Théorie cinétique de la recombinaison par collision exciton-exciton

Le deuxième argument, qui nous permet d'attribuer cette raie M à une recombinaison par collision inélastique de deux excitons, est la variation quadratique observée expérimentalement de son intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation.

Cette variation quadratique a été prévue par la théorie cinétique de Magde et Mahr, ainsi que par la théorie plus simple énoncée au premier chapître. Par contre, nous n'avons pas observé la variation linéaire prévue par cette dernière théorie aux hautes intensités d'excitation.

IV. LUMINESCENCE DE CdS EXCITE PAR UNE GRANDE DENSITE DE PHOTONS ULTRAVIOLETS A LA TEMPERATURE DE L'HELIUM LIQUIDE. PHENOMENES D'EMISSION STIMULEE

Nous avons utilisé, pour ces études, des échantillons lamellaires de CdS présentant des surfaces naturelles planes, le long desquelles l'émission stimulée pouvait se développer.

L'émission stimulée de ces échantillons a été étudiée en envoyant, tout d'abord, le faisceau ultraviolet d'excitation perpendiculairement à la surface de l'échantillon, puis dans une direction presque parallèle à la surface.

1° Emissions stimulées obtenues quand l'échantillon est excité par un faisceau ultraviolet intense perpendiculairement à la surface de l'échantillon et quand l'on observe l'émission obtenue parallèlement à la surface excitée[88] (figure 53)

A. Etude spectrographique

Le densitogramme du spectre d'émission obtenu, dans ces conditions d'excitation, est représenté sur la figure 54. Seules deux raies d'émission intenses apparaissent à 20321 cm^{-1} (4921 Å) et 20370 cm^{-1} (4909 Å), décalées vers les plus faibles énergies par rapport aux raies excitoniques. Leurs positions respectives coïncident avec celle de la raie d'émission M due à une collision exciton-exciton et celle d'une raie de recombinaison d'exciton libre avec émission simultanée d'un phonon optique longitudinal (A_1-LO).

B. Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation des raies M et A_1-LO

Nous avons mesuré l'intensité de ces deux raies en fonction de l'intensité d'excitation. Ces mesures sont représentées sur la figure 55 (échelle logarithmique).

On observe bien, à basse intensité d'excitation, une

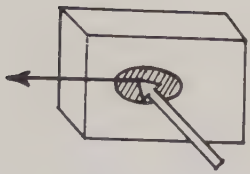

Figure 53

L'échantillon est excité perpendiculairement à sa surface et l'on observe la luminescence dans une direction parallèle à la surface excitée

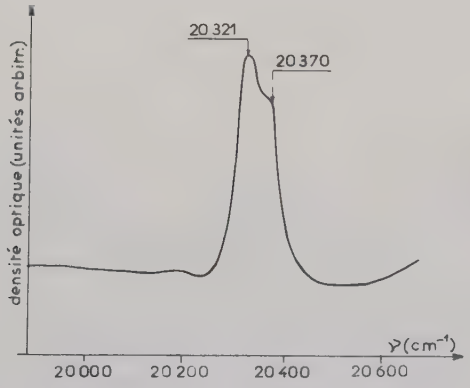

Figure 54

Spectre d'émission de CdS, à 4,2°K, enregistré par plaque photographique lorsque l'échantillon est excité dans les conditions de la figure 53 par une source intense ultraviolette

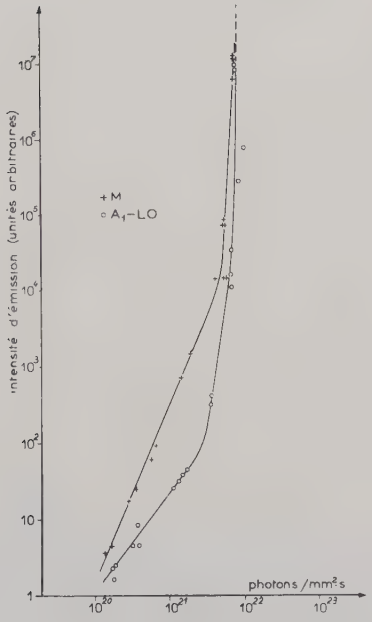

Figure 55

Variation de l'intensité des raies M et A_1-LO, à 4,2°K, en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette (l'échantillon est excité dans les conditions de la figure 53)

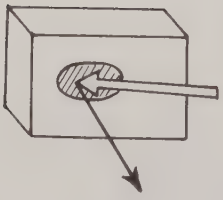

Figure 56

L'échantillon est excité presque parallèlement à la surface et l'on observe la luminescence perpendiculairement à cette direction d'excitation.

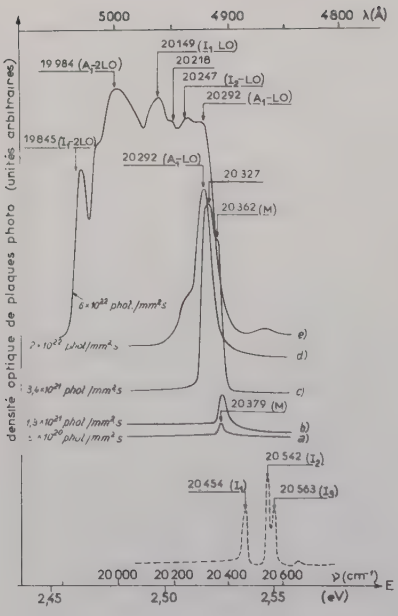

Figure 57

Spectres d'émission de CdS à 4,2°K, enregistrés par plaques photographiques lorsque l'échantillon est excité dans les conditions de la figure 56 par une source ultraviolette intense.
Le spectre en pointillés représente la luminescence obtenue lorsque l'échantillon est excité par une source conventionnelle.

variation quadratique de l'intensité d'émission spontanée de la raie M, en fonction de l'intensité d'excitation. Ce comportement est en bon accord avec la théorie cinétique de la recombinaison par collision exciton-exciton que nous avons exposée précédemment.

A partir d'un certain seuil d'excitation, cette variation devient superlinéaire. Ce comportement est caractéristique d'une émission stimulée.

La variation de l'intensité d'émission de la raie A_1-LO, en fonction de l'intensité d'excitation, est linéaire à basse intensité d'excitation, pour devenir également superlinéaire à partir d'un certain seuil, différent de celui de la raie M.

2° Emissions stimulées obtenues quand l'échantillon est excité par un faisceau ultraviolet intense dans une direction presque parallèle à la surface et quand l'on observe l'émission perpendiculairement à cette direction d'excitation (figure 56)[124]

A. Etude spectrographique

Le spectre en pointillé de la figure 57 est obtenu lorsque l'échantillon est excité par une source conventionnelle (SP 500). Cette étude préliminaire nous permet d'avoir le spectre d'émission de référence de l'échantillon et nous donne des indications sur la pureté de notre échantillon. Les échantillons étudiés présentaient des raies d'excitons liés intenses.
Les densitogrammes des spectres d'émission du même échantillon, obtenus à différentes intensités d'excitation ultraviolette, sont représentés sur la figure 57.

A basse intensité d'excitation, nous observons tout d'abord l'émission spontanée de l'échantillon (spectresa et b), puis à partir d'un certain seuil d'excitation, l'émission stimulée devient prépondérante (spectres c, d et e). Ce comportement est confirmé par des mesures d'intensité que nous allons exposer par la suite.

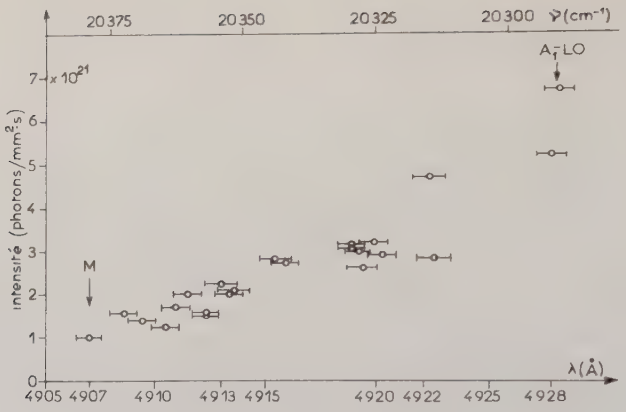

Figure 58

Raies d'émission de CdS obtenues pour différentes intensités d'excitation ultraviolette à 4,2°K

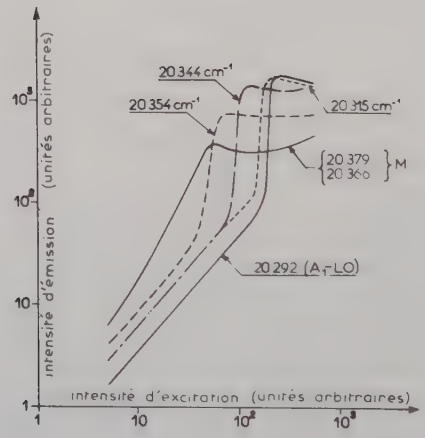

Figure 59

Variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation ultraviolette de différentes raies à 4,2°K. (l'échantillon est excité dans les conditions de la figure 56)

Le spectre a est obtenu pour la plus faible valeur de l'excitation ultraviolette que nous avons employée. La raie d'émission observée, située à 20379 cm^{-1} (4907 Å) correspond à la raie de recombinaison M due à la collision de deux excitons.

Quand l'intensité d'excitation ultraviolette augmente, spectres b et c, la raie d'émission M se déplace vers les plus faibles énergies, comme nous l'avons montré précédemment.

Puis, quand l'intensité d'excitation atteint un certain seuil, l'émission se stimule, de nouvelles raies très intenses apparaissent dans le spectre (spectres c, d et e). Dans le spectre c, on observe une raie d'émission stimulée à 20327 cm^{-1} (4919,5 Å). Dans le spectre d, la raie d'émission A_1-LO due à la recombinaison d'un exciton libre avec émission simultanée d'un phonon LO est stimulée. Finalement, dans le spectre e, on observe un groupe de raies correspondant à des recombinaisons excitoniques avec émission simultanée de phonons.

Etant donné qu'une faible variation de l'intensité d'excitation ultraviolette entraîne différentes émissions stimulées, nous avons entrepris simultanément une étude détaillée des spectres en fonction de l'intensité d'excitation et une étude de la variation de l'intensité d'émission en effectuant de très faibles variations d'intensité d'excitation.

B. Etude détaillée en fonction de l'intensité d'excitation

La figure 58 représente les positions des raies d'émission obtenues pour différentes intensités excitatrices et la figure 59 représente, pour différentes raies d'émission, la variation de l'intensité d'émission en fonction de l'intensité d'excitation du laser ultraviolet.

A basse intensité d'excitation (figure 58), la raie d'émission observée est la raie M de collision exciton-exciton. Comme on peut le voir sur la figure 59, l'intensité

d'émission de cette raie varie quadratiquement avec l'intensité d'excitation, comme nous l'avons montré précédemment. De plus, on constate, sur la figure 58, que la raie M se déplace bien vers les faibles énergies quand l'intensité d'excitation augmente. Puis, quand l'intensité d'excitation augmente encore un peu, de nouvelles raies d'émission apparaissent successivement à 20354 cm^{-1} (4913 Å), 20344 cm^{-1} (4915 Å), 20327 cm^{-1} (4919 Å), 20315 cm^{-1} (4923 Å) et à 20292 cm^{-1} (4928 Å).

A basse intensité d'excitation, l'intensité d'émission de ces raies varie linéairement (figure 59). Ces raies sont donc dues à des processus de recombinaison différents du processus de collision exciton-exciton, qui entraîne une variation quadratique de l'intensité d'émission. Quand l'intensité d'excitation augmente, à partir d'un certain seuil, l'intensité d'émission de la raie située à 20354 cm^{-1} (4913 Å) varie superlinéairement. L'intensité d'émission de cette raie croît plus vite que celle de la raie M, qui se sature (figure 59). Quand l'intensité d'excitation continue à augmenter, l'intensité d'émission de la raie située à 20354 cm^{-1} (4913 Å) se sature à son tour et une nouvelle raie d'émission située à 20344 cm^{-1} (4915 Å) apparaît. Son intensité croît superlinéairement avant de se saturer à son tour. Quand l'intensité d'excitation augmente encore, l'émission stimulée se déplace ainsi dans le spectre vers les plus faibles énergies. Aux très grandes intensités d'excitation, nous obtenons des raies d'émission excitonique avec création d'un ou deux phonons longitudinaux optiques, situées vers les plus faibles énergies spectrales.

3° Tentatives d'interprétation des résultats obtenus

A. Considérations sur l'origine des émissions stimulées observées

La raie d'émission, située à 20379 cm^{-1} (4907 Å) correspond, comme nous l'avons vu précédemment, à la raie

de recombinaison M due à une collision inélastique exciton-exciton du fait de sa position dans le spectre et de la variation quadratique de son intensité d'émission aux faibles intensités d'excitation.

Les raies d'émission situées à 20354 cm^{-1} (4913 Å) et 20344 cm^{-1} (4915 Å) peuvent correspondre à une transition à deux électrons[125], c'est-à-dire à une recombinaison d'excitons liés vers des états excités de donneurs, comme cela a été suggéré par Era et Langer[126]. Dans une telle transition, l'électron et le trou d'un exciton lié à un donneur neutre se recombinent, laissant le donneur neutre dans un état excité. Le bilan d'énergie d'une telle recombinaison est le suivant :

$$E_g - E_x - E_D - D_o \rightarrow h\nu + D_e$$

et l'énergie du photon est :

$$h\nu = E_g - E_x - E_D + (D_o - D_e)$$

où E_D est l'énergie de liaison de l'exciton au donneur neutre,

D_o est l'énergie du donneur dans son état fondamental,

D_e est l'énergie du donneur dans l'état excité.

Les raies d'émission M', situées à 20327 cm^{-1} (4919 Å) et 20315 cm^{-1} (4923 Å) peuvent être dues à des recombinaisons par collision inélastique exciton-exciton piégé. Nous avons vu précédemment, dans le premier chapitre (§ II), que l'énergie du photon émis dans une telle recombinaison est donnée par :

$$h\nu_{M'} = h\nu_M - E_D$$

où $h\nu_M$ représente l'énergie du photon émis par collision inélastique exciton-exciton,

E_D représente la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton à son piège.

Connaissant la position de la raie d'émission de collision exciton-exciton à une intensité d'excitation donnée et les différentes valeurs d'énergie de liaison E_D, il a été possible de calculer la position des différentes raies de recombinaison dues à l'interaction exciton-exciton piégé correspondant aux différents centres d'impureté qui donnent les raies d'excitons piégés I_1, I_2, I_3. Les résultats obtenus (20333 cm^{-1} - 4918 Å et 20311 cm^{-1} - 4923,5 Å) sont en bon accord avec la position des raies observées : 20327 cm^{-1} - 4919 Å et 20315 cm^{-1} - 4923 Å.

Les autres raies d'émission stimulée, que nous observons vers les plus faibles énergies, correspondent à des recombinaisons d'excitons libres et d'excitons piégés, avec émission simultanée d'un ou deux phonons optiques longitudinaux.

B. Tentatives d'interprétation de la variation de l'intensité d'émission de ces raies en fonction de l'intensité d'excitation*

Afin d'expliquer le comportement des émissions observées aux hautes intensités d'excitation, nous allons introduire les équations de variation du nombre de photons émis en fonction du temps, énoncées par Nikitine et Haken[51] pour différents processus de recombinaison. Nous allons discuter successivement les résultats obtenus dans les deux conditions d'excitation et d'observation utilisées.

a) Excitation presque parallèle à la surface de l'échantillon, la direction d'observation étant perpendiculaire à la direction d'excitation

La variation, en fonction du temps, du nombre de photons N_M émis lors d'une recombinaison par collision exciton-exciton a été donnée précédemment (chapitre I,§II) :

---

* Je remercie tout particulièrement le Professeur H. Haken de m'avoir autorisé à utiliser certaines de ses suggestions avant publication.

$$\frac{dN_M}{dt} = Bn_x^2 \ (N_M + 1) - 2 \ \kappa_M \ N_M$$

Nos conditions expérimentales correspondent à un régime stationnaire.
Aucune émission stimulée n'est observée dans les conditions d'excitation et d'observation considérées.

Nous obtenons la relation suivante :

$$Bn_x^2 = 2 \ \kappa_M \ N_M$$

$$\text{d'où} \quad N_M \ \alpha \ n_x^2$$

Le nombre N_M de photons émis est proportionnel au carré du nombre d'excitons, donc au carré de l'intensité d'excitation. Cette variation a été effectivement observée aux faibles intensités d'excitation.

La variation, en fonction du temps, du nombre $N_{M'}$ de photons émis lors d'une recombinaison par collision exciton-exciton piégé est de la forme :

$$\frac{dN_{M'}}{dt} = B'n_x n_R \ (N_{M'} + 1) - 2 \ \kappa_{M'} \ N_{M'}$$

Nous avons encore un régime stationnaire.
Aux faibles intensités d'excitation, cette émission n'est pas stimulée; nous avons donc :

$$B'n_x n_R = 2 \ \kappa_{M'} \ N_{M'}$$

$$\text{d'où} \quad N_{M'} \ \alpha \ n_x n_R$$

Le nombre $N_{M'}$ de photons émis est proportionnel au produit du nombre d'excitons par le nombre de pièges occupés. Il est proportionnel au carré de l'intensité d'excitation si les pièges ne sont pas saturés, à l'intensité d'excitation dans le cas contraire, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre (§ II). Ce dernier cas est observé expérimentalement.

Aux grandes intensités d'excitation, cette émission est stimulée, l'émission spontanée peut être négligée, d'où :

$$B' n_x n_R N_{M'} = 2 \kappa_{M'} N_{M'}$$

$$n_x = \frac{2\kappa_{M'}}{B' n_R} = \text{constante}$$

Le nombre d'excitons est constant. On peut donc en conclure que le nombre de photons N_M émis par collision exciton-exciton est constant. Il y a saturation de la raie d'émission M lorsque la raie M' est stimulée.

Lorsque l'intensité d'excitation augmente, on observe une saturation de la raie M' et une stimulation des raies de recombinaison des excitons avec émission simultanée de phonons. Les considérations développées lors de la comparaison entre les raies M et M' sont également valables pour la raie M et les raies d'émission avec participation de phonons. On peut montrer que la raie M est toujours saturée lorsque ces émissions deviennent stimulées.

Le déplacement de l'émission stimulée vers de nouveaux processus de plus faibles énergies spectrales peut être expliqué par l'existence d'un continuum d'absorption d'intensité décroissante vers les faibles énergies, due à la présence d'une grande densité de porteurs libres. Cette absorption a été mise en évidence par Goto et Langer[123] par l'étude de l'absorption d'échantillons lamellaires de CdS pendant l'excitation de ces échantillons par une source ultraviolette intense. Il faut donc introduire, dans l'expression du gain total, un coefficient de pertes dépendant de l'intensité d'excitation, plus important vers les grandes énergies que vers les faibles énergies. Il peut expliquer le déplacement observé de l'émission stimulée.

Une autre explication a été avancée. La stimulation d'émissions avec participation de phonons peut également

être attribuée à la création d'un grand nombre de phonons dans le cristal, lors de la thermalisation des porteurs chauds créés par l'excitation laser. En effet, la probabilité de tels processus est directement liée au nombre de phonons présents.

La plupart des émissions observées ont pu être expliquées d'une manière satisfaisante. Cependant, les transitions à deux électrons, précédemment introduites pour expliquer deux raies d'émission, ne s'insèrent pas dans ce cadre.

b) Excitation perpendiculaire à la surface de l'échantillon, la direction d'observation étant parallèle à la surface

On observe, tout d'abord, l'apparition d'une émission stimulée A_I-LO due à la recombinaison d'excitons avec émission simultanée de phonons, puis une émission stimulée M due à la recombinaison par collision de deux excitons.

Admettons que l'émission stimulée se développe en régime non stationnaire au début de l'impulsion laser, comme l'a suggéré Haken [8], la variation du nombre N_M de photons émis en fonction du temps s'écrit alors :

$$\frac{dN_M}{dt} = (Bn_x^2 - 2\kappa_M)\, N_M$$

On peut en déduire l'équation de variation de N_M en fonction d'une longueur x de la région excitée :

$$\frac{dN_M}{dx} = \frac{1}{v}\,(Bn_x^2 - 2\kappa_M)\, N_M$$

où v représente la vitesse de propagation de la lumière dans le cristal.

Le nombre de photons émis varie en fonction de la longueur totale l de la région excitée selon la loi exponentielle suivante :

$$N_M = \frac{N_M^{sp}}{g} \left[e^{gl} - 1\right]$$

où N_M^{sp} est le nombre de photons émis spontanément,
g est le gain total; il est égal au gain optique moins le coefficient de pertes.

L'apparition, dans ces conditions expérimentales, d'une émission stimulée due à la recombinaison par collision exciton-exciton, alors qu'elle n'était pas observée précédemment, peut s'expliquer simplement. Lorsqu'on observe l'émission perpendiculairement à la surface de l'échantillon comme précédemment, l'émission stimulée ne peut se développer que sur la profondeur de la zone superficielle excitée du cristal qui est de l'ordre du micron. Par contre, lorsqu'on observe l'émission parallèlement à la surface du cristal, l'émission stimulée dans cette direction peut s'amplifier sur une longueur de l'ordre du millimètre (donc 10^3 fois plus grande) égale au diamètre du faisceau d'excitation. Comme le montre l'équation précédente, dans ces conditions d'observation, le coefficient d'amplification sera très important. L'émission stimulée de la raie M pourra se développer avant que les pertes par absorption dues aux porteurs libres ne deviennent trop importantes et ne bloquent le processus.

L'apparition successive des deux émissions stimulées A_I-LO, puis M, peut être attribuée à l'expression différente du gain dans ces deux processus d'émission. En effet, le gain optique de l'émission indirecte d'excitons varie linéairement avec l'intensité d'excitation, puisqu'il dépend du nombre n_x d'excitons. Par contre, le gain de l'émission par collision exciton-exciton dépend du carré du nombre n_x d'excitons; il varie quadratiquement avec l'intensité d'excitation. Ce dernier processus devient rapidement le plus important.

La croissance exponentielle de l'émission au début de l'impulsion laser, avant que le régime stationnaire ne s'établisse, explique les variations des raies A_1-LO et M en fonction de l'intensité d'excitation. On observe, en effet, un seuil de stimulation très net, suivi d'une croissance de l'émission sur plusieurs ordres de grandeur.

CONCLUSION

De nouveaux phénomènes ont été observés dans les semiconducteurs excités par de grandes densités de photons montrant l'intérêt de ce nouveau domaine de recherche.

L'existence de molécules excitoniques a pu être mise en évidence dans les cristaux d'halogénures de cuivre (CuCl - CuBr) et dans le sulfure de cadmium, excités par de grandes densités de photons. De nouvelles raies d'émission, apparues à ces hautes excitations, ont pu être attribuées à la décomposition de molécules excitoniques en un photon et un exciton. La position spectrale de ces raies, la dépendance quadratique de leur intensité avec l'intensité d'excitation et la forme de ces raies ont été les principaux arguments de cette interprétation.

Une nouvelle bande d'émission du sulfure de cadmium (CdS), attribuée par Benoit à la Guillaume et alii à la recombinaison par collision inélastique de deux excitons avec émission d'un photon et création d'une paire électron-trou, a été observée. La position de cette bande d'émission distante de la raie de recombinaison directe de l'exciton de l'énergie de liaison de l'exciton, la dépendance quadratique de son intensité avec l'intensité d'excitation ont été les deux raisons principales de cette interprétation.

Nous avons montré que cette raie se déplace vers les faibles énergies, proportionnellement à la racine cubique de l'intensité d'excitation par suite de la présence d'un grand nombre de porteurs libres dans les bandes.

L'émission stimulée d'échantillons lamellaires de CdS a été étudiée. Dans le plan de l'échantillon, elle a pu être attribuée à la recombinaison par collision

exciton-exciton et par interaction exciton-phonon. Des phénomènes plus complexes sont observés dans une direction presque perpendiculaire à la surface. L'émission par collision exciton-exciton se sature sans avoir été stimulée, alors que d'autres émissions de plus faibles énergies spectrales sont stimulées avant de se saturer à leur tour. L'émission stimulée se déplace ainsi dans le spectre vers les plus faibles énergies lorsque l'intensité d'excitation croît. Différents mécanismes d'émission stimulée ont été envisagés dont le plus important est la recombinaison des excitons avec émission simultanée de phonons.

Le spectre d'absorption excitonique de CuCl est également modifié lorsque les cristaux sont excités par de grandes densités de photons.

La raie d'absorption n = 1 de la série fine excitonique se déplace vers les grandes énergies, comme la racine carrée de l'intensité d'excitation. La raie n = 1 de la série diffuse excitonique présente un comportement identique. Par contre, les raies d'émission ne se déplacent pas notablement, ce qui exclut la possibilité d'un échauffement du cristal.

Haken, Nikitine et Comte ont expliqué ce phénomène par une situation de non-équilibre dans laquelle les électrons occupent le bas de la bande de conduction, provoquant une diminution de l'énergie de liaison de l'exciton. Un déplacement de la raie excitonique vers les grandes énergies, proportionnel à la racine carrée de l'intensité d'excitation, a été prévu théoriquement. L'ordre de grandeur de ce déplacement est en bon accord avec le déplacement expérimental.

Aux grandes intensités d'excitation, d'après le résultat de nos expériences de luminescence et d'absorption, l'exciton demeure une excitation stable du système. Nous n'avons observé ni condensation d'excitons ni formation de gouttes de plasma. Par contre, nous avons pu montrer que la température effective des excitons est supérieure à la température du cristal.

Dans nos conditions expérimentales (excitation par des impulsions laser de 30 ns de durée), nous obtenons des concentrations d'excitons ($< 10^{18}$ excitons/cm^3) insuffisantes et de températures trop élevées pour obtenir des interactions excitoniques plus complexes, telles les condensations ou les gouttes de plasma.

L'utilisation d'impulsions lumineuses, de plus courte durée (quelques dizaines de picosecondes), doit nous permettre de créer des concentrations excitoniques beaucoup plus importantes et de températures moins élevées. Des interactions excitoniques plus complexes pourront alors être observées.

APPENDICE A

BREF RAPPEL SUR LA QUANTIFICATION PREMIERE ET SECONDE

I. QUANTIFICATION PREMIERE

Considérons un électron d'énergie cinétique $\frac{p^2}{2m}$, se déplaçant dans un potentiel $V(\underset{\sim}{r})$, son hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}(\underset{\sim}{r}) = \frac{p^2}{2m} + V(\underset{\sim}{r})$$

En quantification première, on associe, à toute particule, une onde décrite par une certaine fonction d'onde $\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$ telle que l'amplitude de probabilité de présence de la particule en un endroit soit donnée par

$$|\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})|^2 = \psi^*_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})\,\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger permet d'obtenir cette fonction d'onde $\psi_{\underset{\sim}{k}}$:

$$\mathcal{H}(\underset{\sim}{r})\,\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = \varepsilon_{\underset{\sim}{k}}\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$$

où $\varepsilon_{\underset{\sim}{k}}$ représente le spectre d'énergie de la particule.

L'hamiltonien d'un système de N électrons est donné par :

$$\mathcal{H}(\underset{\sim}{r}_1 \cdots \underset{\sim}{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{H}(\underset{\sim}{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W(\underset{\sim}{r}_i \cdots \underset{\sim}{r}_j)$$

Le premier terme de droite représente l'énergie des particules supposées libres et le second terme représente leur énergie d'interaction.

II. QUANTIFICATION SECONDE

L'hamiltonien du système à N électrons s'obtient en partant de la valeur moyenne de l'hamiltonien à un électron et en y remplaçant les fonctions d'onde $\varphi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$ par des opérateurs $\psi^+(\underset{\sim}{r})$ et $\psi(\underset{\sim}{r})$:

$$H = \int \psi^+(\underset{\sim}{r}) \mathcal{H}(\underset{\sim}{r}) \psi(\underset{\sim}{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \psi^+(\underset{\sim}{r}) \psi^+(\underset{\sim}{r}') W(\underset{\sim}{r}\underset{\sim}{r}') \psi(\underset{\sim}{r}') \psi(\underset{\sim}{r}) d^3r \, d^3r'$$

Les opérateurs de création $\psi^+(\underset{\sim}{r})$ et d'annihilation $\psi(\underset{\sim}{r})$ d'une particule au point $\underset{\sim}{r}$ satisfont aux relations d'anti-commutation suivantes :

$$\left[\psi(\underset{\sim}{r}) \, , \, \psi(\underset{\sim}{r}')\right]_+ = 0$$

$$\left[\psi^+(\underset{\sim}{r}) \, , \, \psi^+(\underset{\sim}{r}')\right]_+ = 0$$

$$\left[\psi(\underset{\sim}{r}) \, , \, \psi^+(\underset{\sim}{r}')\right]_+ = \delta(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{r}')$$

Si l'on développe les opérateurs $\psi^+(\underset{\sim}{r})$ et $\psi(\underset{\sim}{r})$ en série des fonctions orthonormées $\varphi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$ qui forment un ensemble complet :

$$\psi^+(\underset{\sim}{r}) = \sum_{\underset{\sim}{k}} \varphi^*_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) a^+_k \qquad \psi(\underset{\sim}{r}) = \sum_{\underset{\sim}{k}} \varphi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) a_k$$

et si les fonctions $\varphi_k(r)$ représentent l'ensemble des fonctions propres de l'opérateur à une particule $\mathcal{H}(r)$, l'expression générale de l'hamiltonien d'un système de particules en interaction est donnée en seconde quantification par :

$$H = \sum_{\underset{\sim}{k}} \varepsilon_{\underset{\sim}{k}} a^+_k a_k + \frac{1}{2} \sum_{\underset{\sim}{k}_1 \underset{\sim}{k}_2 \underset{\sim}{k}_3 \underset{\sim}{k}_4} W_{k_1 k_2 k_3 k_4} a^+_{k_1} a^+_{k_2} a_{k_3} a_{k_4}$$

avec $W_{k_1 k_2 k_3 k_4} = \int \varphi^*_{\underset{\sim}{k}_1}(\underset{\sim}{r}) \varphi^*_{\underset{\sim}{k}_2}(\underset{\sim}{r}') W(\underset{\sim}{r},\underset{\sim}{r}') \varphi_{\underset{\sim}{k}_3}(\underset{\sim}{r}') \varphi_{\underset{\sim}{k}_4}(\underset{\sim}{r}) d^3r d^3r'$

a^+_k et a_k étant les opérateurs de création et de destruction des fermions.

APPENDICE B

RAPPEL SUR LES BOSONS

On définit b^+ opérateur de création d'un boson

b opérateur d'annihilation d'un boson.

Ces opérateurs vérifient les relations de commutation de Bose, qui s'écrivent :

$$[b_j , b_k]_- = 0$$

$$[b_j^+ , b_k^+]_- = 0$$

$$[b_j , b_k^+]_- = \delta_{jk}$$

L'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique (sans interaction) dans l'état φ est donnée par l'expression suivante :

$$\hbar\omega\, b^+ b\, \varphi = \hbar\omega n \varphi$$

L'état fondamental φ_o de l'oscillateur harmonique quantifié est défini par :

$$b_j \varphi_o = 0$$

L'état excité d'ordre n de l'oscillateur harmonique quantifié est :

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (b^+)^n \varphi_o \quad \text{avec} \quad \langle \varphi_n / \varphi_n \rangle = 1$$

Les opérateurs de Bose vérifient les relations suivantes :

$$\langle \varphi | b^+ | \psi \rangle = \langle b\varphi | \psi \rangle$$

$$\langle \varphi | b | \psi \rangle \qquad \langle b^+\varphi | \psi \rangle$$

d'où $\langle \varphi_m | b | \varphi_n \rangle = \sqrt{n}\ \delta_{m,n-1}$

$\langle \varphi_m | b^+ | \varphi_n \rangle = \sqrt{n+1}\ \delta_{m,n+1}$

La probabilité de transition W étant proportionnelle au carré des éléments de matrice de transition, on a :

$$W_{\text{absorption}} \propto n$$

$$W_{\text{émission}} \propto n+1$$

APPENDICE C

RAPPEL SUR LES FERMIONS

On introduit les opérateurs de création et de destruction des fermions a_k^+ et a_k.

Si ϕ_{vac} est la fonction d'onde du vide (c'est-à-dire l'état où il n'y a pas d'électron), on aura :

$$a_k \, \phi_{vac} = 0 \quad \forall k$$

On ne peut pas détruire un électron qui n'existe pas

$$\text{et} \quad (a_k^+)^2 \phi = 0$$

On ne peut pas créer deux électrons dans le même état quantique (principe de Pauli).

Ces opérateurs vérifient les relations d'anti-commutation des fermions :

$$\left[a_j \, , \, a_k\right]_+ = 0$$

$$\left[a_j^+ \, , \, a_k^+\right]_+ = 0$$

$$\left[a_j \, , \, a_k^+\right]_+ = \delta_{kj}$$

L'équation de Schrödinger d'un système de fermions sans interaction s'écrit :

$$\left(\sum_j \varepsilon_j \, a_j^+ \, a_j \right) \phi = E\phi$$

L'état excité est défini par :

$$\phi(n_1, n_2 \ldots n_N) = (a_1^+)^{n_1} \, (a_2^+)^{n_2} \ldots (a_N^+)^{n_N} \, \phi_o \quad \text{avec } n_j = 1 \text{ ou } 0$$

Les opérateurs de fermions vérifient les relations suivantes :

$$\langle \phi \, | \, a \, | \psi \rangle = \langle a^+ \phi \, | \psi \rangle$$

$$\langle \phi \, | \, a^+ \, | \psi \rangle = \langle a \, \phi \, | \psi \rangle$$

APPENDICE D

EMISSION STIMULEE

I. CONSIDERATIONS GENERALES - INTERACTION MATIERE-RAYONNEMENT

Considérons un système à deux états 1 et 2 auxquels correspondent respectivement les énergies E_1 et E_2. Considérons, par ailleurs, le rayonnement constitué de photons dont chacun transporte un quantum d'énergie égal à $h\nu$, h étant la constante de Planck, ν la fréquence des oscillations du champ électromagnétique correspondant.

Einstein, analysant l'interaction de la matière avec le rayonnement, a montré que trois processus pouvaient avoir lieu :

a) Le système, étant dans l'état 1, peut absorber un quantum d'énergie et se retrouver dans l'état 2. On a évidemment $h\nu = E_2 - E_1$.

b) Le système étant dans l'état 2, peut revenir à l'état 1 et restituer la différence d'énergie $E_2 - E_1$ sous forme d'un quantum lumineux. Ce processus peut s'effectuer sans autre forme d'interaction extérieure : il est dit spontané, il s'agit d'une émission spontanée.

c) Le système étant dans l'état 2, peut être stimulé par le champ de radiation extérieur (collision avec un photon $h\nu$) et revenir à l'état 1, en émettant là encore un photon d'énergie $h\nu$. Mais cette fois, le photon émis est lié, d'une certaine façon, au photon qui lui a donné naissance. On dit qu'ils sont cohérents (une relation existe entre leurs phases). Ce processus constitue ce qu'on appelle l'émission induite ou stimulée.

En présence de rayonnement, un certain nombre d'atomes sont excités; le milieu présente des atomes dans l'état 1 et d'autres dans l'état 2. Si un photon se propage dans un tel milieu, avec une énergie $h\nu = E_2 - E_1$, il rencontre des atomes qui sont, soit dans l'état 1, soit dans l'état 2.

Si l'on peut faire en sorte que le photon qui se propage dans le milieu rencontre un plus grand nombre d'atomes dans l'état 2 que d'atomes dans l'état 1, on aura augmentation du nombre de photons $h\nu$, donc amplification de la lumière. Cette condition nécessaire sur les populations d'atomes dans les états 1 et 2, s'appelle condition d'inversion de population (ou condition d'absorption négative, ou encore de température négative).

II. COEFFICIENT D'EINSTEIN

Considérons l'interaction d'un système d'atomes avec un champ électromagnétique. La variation en fonction du temps du nombre N_2 d'atomes dans l'état excité 2 est donnée par la différence des taux de transition des atomes de l'état excité 2 vers l'état fondamental, et de la transition inverse :

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12}\, \rho(\nu)\, N_1 - \left[A + B_{21}\, \rho(\nu)\right] N_2$$

où B_{12} est le coefficient d'Einstein d'absorption,

A et B_{21} sont les coefficients d'Einstein d'émission spontanée et stimulée,

$\rho(\nu)$ est la densité d'énergie par unité de fréquence du champ de radiation

N_1 et N_2 sont les populations d'atomes dans l'état fondamental et l'état excité. Leur rapport N_2/N_1 est donné par la statistique de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-h\nu/k_B T}$$

en supposant que les niveaux 1 et 2 ne sont pas dégénérés.
A l'état stationnaire, $\frac{dN_2}{dt}$ est nul. Nous avons la relation suivante :

$$B_{12}\ \rho(\nu)\ N_1 = \left[A+B_{21}\ \rho(\nu)\right] N_2$$

d'où

$$\rho(\nu) = \frac{A(N_2/N_1)}{B_{12}-B_{21}(N_2/N_1)}$$

en remplaçant N_2/N_1 par son expression donnée précédemment :

$$\rho(\nu) = \frac{A\ e^{-h\nu/k_BT}}{B_{12}-B_{21}\ e^{-h\nu/k_BT}}$$

Le système (atomes - champ) étant en équilibre thermique, l'expression de $\rho(\nu)$ est identique à la densité d'énergie du champ de radiation du corps noir à la température T :

$$\rho(\nu) = \frac{A\ e^{-h\nu/k_BT}}{B_{12}-B_{21}\ e^{-h\nu/k_BT}} \equiv \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\ \frac{1}{e^{h\nu/k_BT}-1}$$

Cette dernière égalité est satisfaite, seulement si :

$$B_{21} = B_{12} = B$$

$$\frac{A}{B_{21}} \equiv \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

III. VARIATION DU NOMBRE DE PHOTONS EMIS EN FONCTION DU TEMPS[127]

Le taux d'émission spontanée W_{sp}, le taux d'émission stimulée W_{st} et le taux d'absorption par nombre de modes peuvent s'exprimer en fonction du nombre n de photons par mode, des coefficients d'Einstein A et B et des populations N_1 et N_2 des niveaux fondamental et excité :

$$W_{st} = nBN_2$$

$$W_{sp} = \frac{A\ N_2}{\text{nombre de modes}} = B\ N_2$$

$$W_{abs} = nBN_1$$

La variation du nombre de photons en fonction du temps est alors égale à :

$$\frac{dn}{dt} = W_{sp} + W_{st} - W_{abs}$$

$$= (n+1)B\ N_2 - nBN_1$$

Il faut cependant tenir compte des autres pertes, telles que les pertes par diffraction, réflexion, etc. Nous les caractérisons par un coefficient de pertes κ. Nous obtenons alors :

$$\frac{dn}{dt} = n(N_2-N_1)B - 2\kappa n + BN_2$$

L'émission est stimulée lorsque le taux de génération (stimulée) de photons est supérieur au taux de destruction des photons :

$$N_2-N_1 > \frac{2\kappa}{B}$$

L'inversion de population doit donc être réalisée. Un certain seuil d'inversion doit être atteint pour que l'émission stimulée prenne naissance.
Le terme d'émission spontanée est également important. En effet, l'émission stimulée se développe à partir de cette émission spontanée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] ELLIOTT R.J. - Phys. Rev., 108, 1384 (1957).

ELLIOTT R.J. et LOUDON R. - J. Phys. Chem. Solids, 8, 382 (1959).

ELLIOTT R.J. - Phys. Rev., 124, 340 (1961).

[2] HAKEN H. - Fort. für Phys., 38, 271 (1958).

Halbleiterprobleme, ed. Vieweg, Berlin, Vol. 2 (1955).

[3] NIKITINE S. - J. Chim. Phys., 55, 621 (1958).

Progress in Semiconductors, 6, 235 (1962).

[4] UETA M. - Prog. Theor. Phys. Suppl., 12, 40 (1959).

[5] Mc LEAN T.P. - Progress in Semiconductors, 6, 233 (1961).

[6] GROSS E.F. - Sov. Phys. Uspeki, 5, 195 (1962).

[7] KNOX K.S. - Theory of Excitons Solid State Physics, Suppl. 5, Academic Press, New York (1963).

[8] HAKEN H. - Séminaires internes au Laboratoire de Spectroscopie.

[9] KELDYSH L.V. et KOZLOV A.N., Soviet Phys. JETP, 27, 521 (1968).

[10] HANAMURA E. - Semiconductors Conference, Boston, 487 (1970).

J. Phys. Soc. Japan, 29, 50 (1970).

[11] NIKITINE S. et HAKEN H. - International Confer. on Luminesc., Leningrad (1972).

[12] BIVAS A., LEVY R., GRUN J.B., COMTE C., HAKEN H. et NIKITINE S. - Optics Commun., 2, 227 (1970).

[13] COMTE C. - Thèse 3ème Cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1972).

[14] GOLL J. - Diplomarbeit, Université de Stuttgart (1972).

[15] STATTON R. - Proc. Royal Soc. (London), A246, 406 (1958).

[16] TOYOZAWA Y. - Prog. Theor. Phys. Suppl., 12, 111 (1959).

[17] NOLLE E. - Sov. Phys. Solid State, 9, 90 (1967).

[18] GROSS E.F., PERMOGOROV S.A. et RAZBIRIN B.S. - Sov. Phys. Solid State, 8, 5, 1180 (1966).

[19] LAMPERT M.A.- Phys. Rev. Letters, 1, 450 (1958).

[20] HAYNES J.R. - Phys. Rev. Letters, 4, 361 (1960).

[21] THOMAS D.G. et J.J. HOPFIELD - Phys. Rev., 128, 2135 (1962).

[22] HOPFIELD J.J. - Proc. of the 7th Intern. Confer. on the Phys. of Semiconductors, Paris (Dunod), 725 (1964).

[23] SHARMA R.R. et RODRIGUEZ S. - Phys. Rev., 153, 823 (1967).

[24] DIETRICH L. - Thèse 3ème Cycle, Strasbourg (1970).

[25] ELKOMOSS S.G. - Phys. Rev.- B, 4, 10, 3411 (1971).
J. of Phys. Chemistry - 76, 3771 (1972).
Phys. Rev.- B, 6, 10, 3913 (1972).

[26] SHARMA R.R. et RODRIGUEZ S. - Phys. Rev., 159, 649 (1967).

[27] MUNSCHY G. - J. Phys., 28, 307 (1967).

[28] MUNSCHY G. - Phys. Stat. Sol., (b), 53, 377 (1972).

[29] MUNSCHY G. et CARABATOS C. (à paraître).

[30] STEBE B. - Thèse 3ème Cycle, Strasbourg (1971).

[31] STEBE B. et ELKOMOSS S.G. - J. Phys., 33, 877 (1972).

[32] ELKOMOSS S.G. et STEBE B. - Il Nuovo Ciment., 10B, 1, 255 (1972)

[33] MOSKALENKO S.A. - Optika i Spektroskopiya, 5, 147 (1958).

[34] HAYNES J.R. - Phys. Rev. Letters, 17, 860 (1966).

[35] BENOIT A LA GUILLAUME C., SALVAN F. et VOOS M. -
Intern. Confer. of Luminescence, University of Delaware (1969) - J. of Luminescence, 1, 2, 315 (1970).

[36] SOUMA H., GOTO T., OHTA T. et UETA M. - J. Phys. Soc. Japan, 29, 3, 697 (1970).

[37] CHO K. - Optics Commun. (à paraître).

[38] HANAMURA E. - Intern. Confer. on Luminescence, Leningrad (1972).

[39] SAITO H. et SHIONOYA S. - Intern. Confer. on Luminescence, Leningrad (1972).

SHIONOYA S., SAITO H., HANAMURA E., AKIMOTO O. -
Solid State Comm., 12, 223 (1973).

[40] SHARMA R.R. - Phys. Rev., 170, 770 (1968).

[41] JAMES H.M. et COOLIDGE A.S. - J. Chem. Phys., 1, 825 (1933).

[42] WEHNER R.K. - Solid State Commun., 7, 457 (1969).

[43] NIKITINE S. - Cooperative Phenomena (à paraître),
Springer Verlag (1973).

[44] ADAMOWSKI J., BEDNAREK S. et SUFFCZYNSKI M. -
Solid State Commun., 9, 2037 (1971).

[45] AKIMOTO O. et HANAMURA E. - Solid State Commun., 10, 253 (1972).
- J. Phys. Soc. Japan, 33,6,1537(1972)

[46] KNOX R.S., NIKITINE S. et MYSYROWICZ A. -
Optics Commun., 1, 19 (1969).

[47] BENOIT A LA GUILLAUME C., DEBEVER J.M. et SALVAN F. -
Phys. Rev., 177, 567 (1969).

[48] MAGDE D. et MAHR H. - Phys. Rev. Letters, 24, 890 (1970).

[49] MAGDE D. et MAHR H. - Phys. Rev., 2, 4098 (1970).

[50] HAKEN H. et NIKITINE S.- Cours présenté à l'Ecole d'Eté d'Erice (Italie) 16/29, 4 (1972).

[51] NIKITINE S. et HAKEN H. - International Confer. on Luminescence, Leningrad (1972).

[52] PORTER G. et TOPP M.R. - Proc. Roy. Soc., A315, 163 (1970).

[53] SONG K.S..- J. Phys., 28, 195 (1967).
28, C-43 (1968).

[54] KHAN M.A. - Solid State Commun., 11, 587 (1972).

[55] SONG K.S. - Doctorat d'Etat, Université de Strasbourg (1967).

[56] KNOX R.S. - Solid State Phys. (suppl. 5), p.47, Academic Press, N.Y. - London (1963).

[57] BALKANSKI M., DESCLOIZEAUX J.D. - J. Phys. Rad., 22, 41 (1961).

[58] NIKITINE S., RINGEISSEN J. et SENNETT C. - Congrès Intern. Phys. des Semiconduct., Paris (Dunod), 279 (1964).

[59] NIKITINE S. et RINGEISSEN J. - J. Phys., 26, 171 (1965).

[60] RINGEISSEN J. - Doctorat d'Etat, Université de Strasbourg (1967).

[61] RINGEISSEN J. et NIKITINE S. - J. Phys., 28, 48 (1967).

[62] RINGEISSEN J., LEWONCZUK S., CORET A. et NIKITINE S. - Phys. Letters, 22, 571 (1966).

[63] CERTIER M., WECKER C. et NIKITINE S.- J. Phys. Chem. Solids, 30, 2135 (1969).

[64] NIKITINE S., RINGEISSEN J., CERTIER M., WECKER C., LEWONCZUK S., MERLE J.C. et JUNG C. - Proc. 10th Intern. Confer. Physics Semiconductors, Cambridge,196 (1970).

[65] SCHWAB C. - Doctorat d'Etat, Université de Strasbourg (1970).

[66] NIKITINE S., CERTIER M., RINGEISSEN J. et MERLE J.C. - J. Phys., 27, 104 (1966).

[67] IWASA S. - Thèse, Université de Pennsylvania (1965).
BURNSTEIN E. - Colloque de Cortina d'Ampezzo (1966).

[68] UETA M., GOTO T. - J. Phys. Soc. Japan, 20, 401 (1965).

[69] CERTIER M., WECKER C. et NIKITINE S. - J. Phys. and Chem. Solids, 30, 1281 (1969).
9ème Confer. Intern. Phys. Semiconductors, Moscou (1968).
C.R. Acad. Sc., 267, 785 (1968).
266, 1215 (1968).

[70] CERTIER M. - Doctorat d'Etat, Université de Strasbourg (1969).

[71] HENNINGER Y., MORLOT G. et HADNI A. - J. Phys., 27, 104 (1966).

[72] BLEIL C.E. et BROSER I. - J. Phys. Chem. Solids, 25, 11 (1964).

[73] MAHAN G.D. - J. Phys. Chem. Solids, 26, 751 (1965).

[74] VARSHNI Y.P. - Physica, 34, 149 (1967).

[75] MOSS T.S. - Optical properties of Semiconductors, London (1959), p.43.

[76] FAN H.Y. - Phys. Rev., 82, 900 (1952).

[77] RADKOWSKI A. - Phys. Rev., 73, 749 (1948).

[78] MUTO T. et OYAMA S. - Progr. Theor. Phys., 5, 833 (1950).

[79] SCHAAKE H.F. - Report from Air Force Cambridge, Research Laboratories (1969).

[80] EDWARDS A.L. et DRICKAMER H.G. - Phys. Rev., 122, 4, 1149(1961)

[81] GRUN J.B., LEVY R., MYSYROWICZ A. et NIKITINE S. - J. Phys., 24, 50 (1967).

[82] MYSYROWICZ A., GRUN J.B., BIVAS A. et LEVY R. - J. Phys., 28, 174 (1967).

[83] MYSYROWICZ A., GRUN J.B., LEVY R., BIVAS A. et NIKITINE S. - Phys. Letters, 26A, 615 (1968).

[84] GRUN J.B., NIKITINE S., BIVAS A. et LEVY R. - International Confer. on Luminescence Delaware (1969). J. of Luminescence, 1, 2, 241 (1970).

[85] BIVAS A., LEVY R., NIKITINE S. et GRUN J.B. - J. Phys., 31, 227 (1970).

[86] BIVAS A., LEVY R., GRUN J.B., COMTE C., HAKEN H. et NIKITINE S. - Optics Comm., 2, 227 (1970).

[87] LEVY R., BIVAS A., GRUN J.B. - Phys. Letters, 36A, 159 (1971).

[88] LEVY R. et GRUN J.B. - Colloque International de Prague (1972).

[89] LEVY R., BIVAS A. et GRUN J.B. - International Conference on Luminescence, Leningrad (1972).

[90] HAKEN H. et NIKITINE S. - Communication privée.

[91] KHAN M.A. - J. Phys. (à paraître).

[92] NIKITINE S. et REISS R. - C.R. Acad. Sc., 245, 52 (1957). J. Phys. Chem. Solids, 16, 237 (1960).

[93] NIKITINE S., LEWONCZUK S., RINGEISSEN J. et SONG K.S. - C.R. Acad. Sc., 262, 1506 (1966).

[94] LEWONCZUK S., RINGEISSEN J. et NIKITINE S. - J. Phys., 32, 941 (1971).

[95] WECKER C., CERTIER M. et NIKITINE S. - J. Phys., 32, 63 (1971).

[96] GOTO T. et UETA M. - J. of the Phys. Soc. of Japan, 22, 2, 488 (1967).

[97] GOTO T., TAKAHASHI T., UETA M. - J. of the Phys. Soc. of Japan, 24, 2, 314 (1968).

[98] GOTO T., SOUMA H. et UETA M. - J. of Luminescence, 1, 2, 231 (1970).

[99] LEWONCZUK S. - Communication privée.

[100] GRUN J.B., NIKITINE S., BIVAS A. et LEVY R. - J. of Luminescence, 1, 2, 241 (1970).

[101] SOUMA H., KOIKE H., SUSUKI K, UETA M. - J. Phys. Soc. Japan, 31, 1285 (1971).

[102] International Tables for X-Ray Crystallography (Kynoch Press, Birmingham, England (1952).

[103] BALKANSKI M, DES CLOIZEAUX J. - J. Phys. Rad., 21, 825 (1960).

[104] REYNOLDS D.C., LITTON C.W., COLLINS T.C. -
Phys. Stat. Sol., 9, 645 (1965).
" " " 12, 3 (1965).

[105] THOMAS D.G., HOPFIELD J.J. - Phys. Rev., 128, 2135 (1962).

[106] GROSS E.F., JAKOBSON M.A. - C.R. Acad. Sc. URSS - 102, 485 (1955).

[107] GROSS E.F., RAZBIRIN B.S. - J. Tech. Phys. Moscou, 27,2174(1957).

[108] BROUDE V.L., EREMENKO V.V., RASHBA - C.R. Acad. Sc. Paris, 114, 520 (1957).

[109] DUTTON D. - Phys. Rev., 112, 785 (1958).

[110] THOMAS D.G., HOPFIELD J.J. - Phys. Rev., 116, 573 (1959).

[111] HOPFIELD J.J., THOMAS D.G. - Phys. Rev., 122, 35 (1961).

[112] BAER W.S., DEXTER R.N. - Phys. Rev., 135, 1388 (1964).

[113] THOMAS D.G., HOPFIELD J.J. - J. of Appl. Phys. - 33, 3243 (1962).

[114] RASS R. - Thèse Freie Universität Berlin (1965).

[115] IBUKI S., OSHO A. - J. Phys. Chem. Solids - 27, 1753 (1967).

[116] MYSYROWICZ A., GRUN J.B., BIVAS A., LEVY R. - Colloque de Strasbourg, J. Phys., C3-28, 174 (1967).

[117] MYSYROWICZ A., GRUN J.B., BIVAS A., LEVY R., NIKITINE S. - Phys. Letters, 25A, 286 (1967).

[118] LEVY R., BIVAS A., GRUN J.B. - J. Phys., 31, 507 (1970).

[119] GROSS E.F., PERMOGOROV S.A., RAZBIRIN B.S. - Sov. Phys. Sol. State, 8, 1180 (1966).

[120] LEVY R., GRUN J.B., HAKEN H., NIKITINE S. - Solid State Comm., 10, 915 (1972).

[121] FIGUEIRA J.F.- Ph. D. Thesis (septembre 1971), Cornell Univ. USA.

[122] BILLE J.- Communication privée, Universität Karlsruhe.

[123] GOTO T., LANGER D.W.- Phys. Rev. Letters, 27, 1004 (1971).

[124] LEVY R., GRUN J.B. - J. of Luminescence, 5, 406 (1972).

[125] REYNOLDS D.C., LITTON C.W., COLLINS T.C. - Phys. Rev., 174, 845 (1968).

[126] ERA K. et LANGER D.W. - J. of Appl. Phys., 42, 1021 (1971).

[127] HAKEN H. - Encyclopedia of Physics, Vol. XXV/2C
Light and Matter 1c, p.90-93.